

АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Под общей редакцией

Ю. Н. КНИПОВИЧ, Ю. В. МОРАЧЕВСКОГО

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ
СТЕРЕОТИПНОЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Ленинград • 1969

В книге приводятся практические методы химического анализа природного ископаемого сырья: нерудных ископаемых, руд, природных вод, рассолов и др. В ней отражен опыт химических лабораторий, работающих в области анализа минерального сырья.

Книга предназначена для работников химико-аналитических лабораторий геологической службы, химической, металлургической и других отраслей промышленности, а также в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов.

К ЧИТАТЕЛЮ

Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу:

Ленинград, Невский пр., 28, Ленгосхимиздат

СОДЕРЖАНИЕ

словие	1
ная литература	3

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

М. Ф. Локонов

Подготовка проб к анализу

етодика и схемы разделки проб	7
способы разделки проб	12
1. Подсушка проб	12
2. Дробление и измельчение проб	13
3. Перемешивание проб	17
4. Сокращение проб	16
5. Маркировка, запись и хранение проб	16
орудование для разделки проб	18
орудование для сокращения проб	20
оборудовочные машины и установки	23
тура	24

С. Г. Чернорук

Определение удельного и объемного весов горных пород и минералов

иткая характеристика методов определения удельного веса	26
нометрический метод определения истинного удельного веса	27
Описание пикнометров	27
Принцип метода определения	28
Расчет удельного веса	29
Определение удельного веса с применением органических жидко- стей	31
од гидростатического взвешивания	31
Определение истинного удельного веса	32
Определение кажущегося удельного веса (объемный вес)	33
Определение без предварительного парафинирования — 33. Опре- деление с предварительным парафинированием — 34.	
Определение объемного веса посредством объемомеров (волюмометров)	34
од уравнивания плотностей	37
тура	37

М. М. Стукалова

Прямое определение воды

I. Определение воды методом Пенфильда	3
II. Определение воды сплавлением навески с вольфраматом натрия	3
III. Определение воды сплавлением навески с бихроматом калия	4
IV. Определение воды и двуокиси углерода из одной навески	4
Литература	4

Ю. В. Морачевский, Ю. Н. Книпович

Препаративная работа

I. Приготовление растворов заданной концентрации	3
1. Растворы с приблизительно установленной концентрацией	3
Растворы солей и оснований — 45. Растворы кислот — 46.	
2. Растворы с точно установленной концентрацией	3
Растворы для определений, основанных на реакциях нейтрализации — 48. Растворы для определений, основанных на реакциях осаждения — 50. Растворы для определений, основанных на реакциях окисления-восстановления — 51.	
II. Приготовление, испытание на чистоту, очистка и регенерация некоторых реактивов	3
1. Дистиллированная вода	3
2. Кислоты	3
Соляная кислота — 55. Азотная кислота — 56. Серная кислота — 56. Фосфорная кислота — 57. Плавиковая кислота — 57.	
3. Щелочи	3
Едкие щелочи (KOH и NaOH) — 58. Аммиак — 59.	
4. Индикаторы	3
5. Реактивы, применяемые при определении щелочных металлов	3
Карбонат кальция, не содержащий щелочных металлов — 61. Хлорид аммония, не содержащий щелочных металлов — 62. Карбонат аммония, не содержащий щелочных металлов — 62. Спиртово-аммиачный раствор карбоната аммония — 62. Карбонат натрия — 62. Цинк-уранилацетат — 62. Реактивы для определения рубидия и цезия — 63. Приготовление и регенерация раствора дигидриламмоната магния — 63.	
6. Реактивы, применяемые при определении фосфора и мышьяка	3
7. Прочие реактивы	3
Бифторид калия — 66. Бисульфат калия — 66. Абсолютный спирт — 66. Приготовление карбоната кальция для определения агрессивной угольной кислоты — 67. Приготовление смеси метиновой и стеариновой кислот из гоняжьего жира — 67. Синтез β-инфтодинолина — 68. Регенерация цинхонина и β-инфтодинолина — 68. Очистка ртути — 69. Приготовление раствора гипохлорита калия — 71.	
Литература	4

АНАЛИЗ НЕРУДНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Е. А. Сверхинская, Ю. Н. Книпович

Силикаты

Химико-минералогическая характеристика	75
Задачи силикатного анализа и его объем	75
Разложение силикатных пород	76
1. Разложение кислотами	76
2. Разложение сплавлением или спеканием	77
Сплавление с карбонатами щелочных металлов — 77. Сплавление с бурой — 79. Сплавление с едкими щелочами или перекисью натрия — 80. Разложение спеканием — 80.	
Определение кремнезема	80
1. Выделение кремневой кислоты выпариванием с кислотами	81
2. Выделение кремневой кислоты желатиной	83
3. Выделение и определение дополнительного кремнезема	83
4. Определение кремнезема в присутствии фтора и бора	81
5. Определение кремнезема в породах с высоким его содержанием	83
3. Источники ошибок при определении кремнезема	80
Определение элементов группы полуторных окислов	80
1. Осаждение тяжелых металлов и платины сероводородом	88
2. Определение суммы полуторных окислов	88
3. Определение железа титана и алюминия	91
Определение железа — 90. Определение титана — 90. Определение алюминия — 91.	
Определение кальция и магния	91
1. Определение кальция	92
2. Определение магния	91
Фосфатный метод определения магния — 95. Определение магния в виде оксиниолята — 96.	
3. Определение малых количеств кальция при высоком содержании магния	91
4. Источники ошибок при определении кальция и магния	98
Определение закиси железа	98
Определение общего содержания железа и двуокиси титана	100
Определение щелочных металлов	100
1. Определение суммы щелочных металлов	102
Разложение пробы спеканием с карбонатом кальция и хлоридом аммония — 102. Разложение пробы плавиковой и серной кислотами — 105. Разложение пробы плавиковой кислотой с осаждением гидроокисью кальция — 107.	
2. Определение калия	100
Хлоронатный метод определения калия — 109. Дипикридинатный метод определения калия — 112. Кобальтинитритный метод определения калия — 113.	
3. Определение натрия	111
4. Определение лития	114
Отделение лития изовалевым спиртом — 115. Отделение лития ацетоном — 116. Колориметрическое определение лития — 117.	
5. Определение рубидия и цезия	118
3. Источники ошибок при определении щелочных металлов	119
7. Специальные случаи определения щелочных металлов	121
Определение марганца	122
Определение марганца при малом содержании его в породе	122
Определение марганца при высоком содержании его в породе	123

XI. Определение двуокиси углерода	124
XII. Определение фосфора колориметрическим методом	126
XIII. Определение конституционной и гигроскопической воды	127
XIV. Определение аксессуарных компонентов	128
1. Микрокомпоненты осадка полоторных окислов	128
2. Цветные металлы	129
Поведение в ходе анализа — 129.	
3. Вольфрам и молибден	130
4. Никель и кобальт	130
5. Барий и стронций	130
Определение бария — 130. Определение стронция — 131. Поведение бария и стронция в ходе анализа — 131. Разделение кальция, стронция и бария — 132.	
6. Галогены	133
Определение фтора — 133. Определение хлора — 136.	
7. Бор	137
8. Сера	137
9. Углерод	137
XV. Специальные случаи анализа	137
1. Некоторые указания по анализу минералов	137
Анализ турмалина — 139. Анализ слюды — 140. Минералы группы сидлимита — 140. Анализ хромовых силикатов — 140.	
2. Анализ глин	141
3. Анализ пород с высоким содержанием кремнезема	142
Литература	142

Ю. В. Морачевский

Карбонатные породы

I. Характеристика состава карбонатных пород	144
II. Качественная диагностика карбонатных пород	145
III. Объем анализа (определяемые компоненты)	148
IV. Неполный технический анализ карбонатных пород	149
1. Кальциевый вариант экспрессного анализа	151
2. Магнийный вариант экспрессного анализа	153
3. Уточненный комбинированный вариант экспрессного анализа	154
V. Полный технический анализ карбонатных пород	155
1. Определение кремнезема и суммы полоторных окислов	156
Схема 1 — 157. Схема 2 — 158. Схема 3 — 159. Схема 4 — 160.	
Схема 5 — 160.	
2. Колориметрическое определение кремнезема	161
3. Определение железа, титана и алюминия	163
4. Определение кальция и магния	163
Определение кальция и магния титрованием трилоном Б — 165.	
Совместное осаждение оксалата кальция и фосфата магния — 166.	
5. Определение гигроскопической воды и потери при прокаливании	168
6. Скоростной фазовый анализ с применением герметической весовой установки	169
VI. Специальные определения	169
1. Определение закисного железа	170
2. Определение марганца	170
3. Определение серы	171
4. Определение фосфора	172
5. Определение прочих компонентов	172
VII. Фазовый анализ карбонатных пород	173
Литература	175

М. М. Стукалова

Сера

I. Природные соединения	176
II. Обзор методов выделения и определения серы	176
III. Определение общего содержания серы	177
1. Определение серы сплавлением и спеканием	178
Сплавление с карбонатами щелочных металлов в присутствии окислителей — 178. Спекание с содой и перманганатом калия — 179. Спекание с содой и окисью цинка или магния — 180.	
2. Разложение кислотами	180
Разложение азотной кислотой с хлоратом калия — 180. Разложение царской водкой — 181.	
3. Определение серы в присутствии мешающих компонентов	182
Определение серы в присутствии хрома — 182. Определение серы в присутствии вольфрама — 183. Определение серы в присутствии фтора — 183. Определение серы в рудах с высоким содержанием олова — 183.	
IV. Определение сульфатной серы	184
1. Определение сульфатной серы в нерастворимых сульфатах — барите, азуните и др.	184
2. Определение серы растворимых сульфатов в рудах	184
3. Определение сульфатной серы в материалах, содержащих не разлагаемые соляной кислотой сульфиды	185
V. Определение сульфидной серы	185
VI. Определение элементарной серы	186
1. Определение серы экстрагированием сероуглеродом	186
2. Определение серы сульфидным методом	187
Литература	188

Ю. В. Морачевский

Природные соли

I. Химико-минералогическая характеристика	189
II. Общие замечания	192
1. Обзор пробы и подготовка ее к анализу	192
2. Общая схема анализа соли	192
III. Общий анализ соляной породы	193
1. Приготовление водной вытяжки и определение нерастворимого остатка	193
2. Определение кальция	195
3. Определение магния	196
4. Определение калия	197
Определение калия при значительном его содержании — 198. Определение небольших содержаний калия — 200.	
5. Определение натрия	200
6. Определение хлор-иона	201
7. Определение сульфат-иона	202
8. Определение нитрат-иона	204
9. Определение карбонат- и бикарбонат-ионов	204
10. Определение воды	204
11. Заключение	206
V. Анализ не растворимого в воде остатка	206

Определение микрокомпонентов	209
1. Определение бром-иона	209
Иодометрический метод — 209. Потенциометрический метод — 210.	
2. Определение фтора	212
3. Определение рубидия и цезия	212
4. Определение лития	214
5. Определение бора	214
6. Определение тяжелых металлов	215
Литература	215

Ю. В. Морачевский

Сульфаты

I. Гипс и ангидрит	216
1. Объем анализа	216
2. Разложение навески	217
3. Определение трехоксида серы	218
Весовое определение трехоксида серы после предварительного отделения кальция — 218. Весовое определение трехоксида серы без предварительного отделения кальция — 219. Объемное определение трехоксида серы — 219.	
4. Упрощенный вариант определения сульфата кальция	221
Определение гигроскопической воды — 221.	
5. Технический анализ	221
Определение кремнезема — 221. Определение суммы полуторных окислов — 222. Определение кальция и магния — 222. Определение из отдельных навесок — 223.	
6. Полный анализ	224
Определение кремнезема — 224. Определение полуторных окислов кальция и магния — 225. Определение бария и стронция — 225. Прочие определения — 226.	
II. Барит и целестин	227
1. Анализ барита и баритовых руд	227
Определение сульфата бария — 228. Определение общего содержания бария — 229. Определение трехоксида серы — 230. Определение кремнезема — 230. Определение железа — 231. Определение стронция и кальция — 231. Определение потери при прокаливании и гигроскопической воды — 232.	
2. Анализ целестина	232
III. Сульфаты алюминия и железа	232
1. Анализ сульфатов, растворимых в воде	232
2. Анализ сульфатов, не растворимых в воде, но растворяющихся в соляной кислоте	234
3. Анализ сульфатов, не растворимых в соляной кислоте	235
Анализ нерастворимого остатка — 235. Анализ содовой вытяжки — 235.	
Литература	235

В. А. Окнина

Фосфаты

I. Химико-минералогическая характеристика	236
II. Качественное полевое опробование пород на присутствие фосфорной кислоты	237

II. Подготовка основной кислотной вытяжки и определение нерастворимого остатка	237
V. Методы определения фосфора	239
1. Стандартный весовой цитратный метод определения фосфора	239
2. Весовой метод определения фосфора в виде пирофосфата магния после выделения фосформолибдата аммония	240
3. Объемный метод определения фосфора	241
4. Ионнообменный метод определения фосфора	243
5. Колориметрические методы определения фосфора	244
Метод молибденовой сини (Шиндлер-Марковой) — 245. Определение фосфора в растворах, содержащих железо — 246. Метод восстановления фосформолибденового комплекса метолом — 246.	
6. Полевой метод определения фосфора с помощью гидростатического взвешивания	247
7. Сопоставление данных определения фосфора различными методами	250
V. Определение элементов, сопутствующих фосфору	250
1. Определение кальция	250
2. Определение магния	251
3. Определение суммы полуторных окислов	251
4. Определение общего содержания железа	252
5. Определение алюминия	253
6. Определение закиси железа	254
7. Определение фтора	256
8. Определение хлора	256
9. Определение титана и ванадия	256
10. Определение углерода органических веществ	257
VI. Полный анализ фосфатных минералов	257
Литература	258

Ю. Н. Книпович

Фтор и фториды

I. Природные соединения	260
II. Методы определения фтора	260
1. Выделение фтора отгонкой в виде кремнефтористоводородной кислоты	261
2. Колориметрическое определение фтора	263
3. Объемный метод определения фтора титрованием нитратом тория	263
4. Определение фтора в виде фторхлористого свинца	264
III. Определение фтора и кремнезема из одной навески	265
1. Выделение фтора в виде фторида кальция	265
Определение фтора — 265. Определение кремнезема — 268.	
2. Выделение фтора в виде фторхлористого свинца	268
Определение фтора — 268. Определение кремнезема — 268.	
IV. Определение фторида кальция в флюоритовых рудах	269
1. Метод с применением борной кислоты	269
2. Метод с применением хлорида алюминия	270
3. Метод с применением соляной кислоты и хлорида аммония	270
V. Полный анализ фторидов	270
1. Определение кремнезема	270
Метод разложения кислотами — 271. Метод разложения сплавлением — 271.	
2. Определение остальных компонентов породы	271
Литература	272

Ю. Н. Книпович

Бор и бораты

I. Природные соединения	274
II. Качественные реакции на бор	274
III. Подготовка раствора для определения бора	276
1. Разложение пробы и отделение железа и алюминия	277
2. Отгонка борнометилового эфира	278
IV. Методы определения бора	279
1. Весовой метод определения бора	279
2. Колориметрические методы определения бора	280
Определение с применением кармина или хинализарина — 280.	
Иодометрический метод — 282.	
3. Объемный метод определения бора	283
V. Полный анализ боратовых пород	285
Литература	285

АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ И РУД
ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

К. А. Бакаанова

Железо и его руды

I. Природные соединения	287
Состав железных руд — 297.	
II. Разложение железных руд	298
III. Определение общего содержания железа	299
1. Разложение навески кислотой	299
Обработка навески соляной кислотой — 299. Разложение нерас-	
творимого остатка — 300.	
2. Разложение навески спеканием с содой	301
IV. Объемное определение железа	302
1. Восстановление железа хлоридом олова, удаление его избытка	
солями ртути и титрование раствором бихромата калия	303
2. Восстановление железа хлоридом олова, удаление его избытка	
раствором бихромата калия и титрование этим же раствором	305
3. Восстановление железа хлоридом олова, удаление его избытка	
солями ртути и титрование раствором перманганата калия	306
4. Восстановление железа металлическим висмутом и титрование	
бихроматом калия	307
5. Восстановление железа сероводородом и титрование раствором	
перманганата калия	307
6. Осложнения, вносимые в определение железа присутствием дру-	
гих ионов	308
7. Комплексометрический метод определения железа	309
8. Меркуриметрический метод определения железа	310
V. Определение содержания железа, растворимого в соляной кислоте	311
VI. Определение закиси железа	312
1. Определение закиси железа в легкоразлагаемых рудах	312
2. Определение закиси железа в трудноразлагаемых рудах	313
3. Определение закиси железа в силикатах и рудах с высоким содер-	
жанием силикатов	314
4. Определение окиси железа в присутствии небольших количеств	
сульфидов	316

VII. Определение металлического железа	316
1. Определение металлического железа обработкой навески раствором сулемы	317
2. Определение металлического железа обработкой навески раствором сульфата меди	317
VIII. Определение элементов, сопутствующих железу	318
1. Определение нерастворимого остатка	319
2. Определение кремнезема	319
Определение кремнезема из нерастворимого остатка после обработки кислотами — 319. Ускоренный метод определения кремнезема — 320.	
3. Определение серы	320
4. Определение фосфора	321
Методы, основанные на выделении фосфомолибдата аммония — 321. Колориметрическое определение фосфора в виде фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса — 329. Фотоколориметрический метод определения фосфора восстановлением фосфорно-молибденового комплекса — 331.	
5. Определение гигроскопической воды	333
6. Определение потери при прокаливании	333
7. Определение алюминия	334
Определение алюминия после предварительного отделения железа — 334. Определение алюминия без отделения железа — 338.	
8. Определение хрома, ванадия, марганца, никеля, кобальта и мышьяка	340
IX. Полный анализ железных руд	342
X. Определение малых количеств железа	346
1. Роданидный метод определения железа	346
2. Сульфосалициловый метод определения железа	347
3. Подготовка растворов к колориметрическому определению железа	348
Литература	348

К. А. Бакланова, О. П. Бояршинова

Марганец и его руды

I. Природные соединения	350
II. Методы разложения марганцовых минералов и руд	350
III. Общая характеристика методов отделения и определения марганца	352
IV. Методы отделения марганца от сопутствующих элементов	354
1. Выделение двуокиси марганца из кислых растворов хлоратом калия	354
2. Выделение двуокиси марганца из кислых растворов персульфатом аммония	355
3. Выделение двуокиси марганца из аммиачного раствора	356
4. Отделение марганца от алюминия и железа	356
V. Методы определения марганца	357
1. Весовые методы определения марганца	357
Определение марганца в виде пирофосфата — 357. Определение марганца в виде Mn_2O_4 — 358.	
2. Объемные методы определения марганца	358
Висмутатный метод определения марганца — 359. Персульфатно-серебряный метод определения марганца — 361. Окисление дву-валентного марганца перманганатом калия в нейтральном растворе — 364. Определение марганца в осадке двуокиси — 366.	

3. Колориметрические методы определения марганца	367
Подготовка раствора — 368. Окисление марганца персульфатно-серебряным методом — 368. Окисление марганца персульфатно-кобальтовым методом — 369. Окисление марганца периодатом — 369.	
VI. Определение активного кислорода	370
1. Восстановление щавелевой кислотой	370
2. Восстановление солью закисного железа	371
VII. Полный анализ марганцовых руд	372
1. Определение кремнезема	372
Определение кремнезема в отсутствие бария — 373. Определение кремнезема в присутствии бария — 374.	
2. Выделение и определение марганца, элементов группы полуторных окислов, кальция и магния	375
Схемы анализа — 376. Выделение марганца в виде кристаллического сульфида — 377. Определение кальция и магния — 377. Определение железа — 379. Определение титана — 379. Определение алюминия — 379. Определение ванадия — 380. Определение никеля и кобальта — 380.	
3. Определение серы и фосфора	380
4. Определение потери при прокаливании	380
5. Определение двуокиси углерода	381
Литература	381

В. М. Ковязина

Хром и его руды

I. Природные соединения	382
II. Разложение хромовых руд и хромосодержащих пород	382
1. Сплавление с перекисью натрия и карбонатом калия-натрия	383
2. Сплавление с содой и селитрой	384
3. Сплавление с едкой щелочью и селитрой	385
4. Сплавление со смесью соды и окиси магния	385
5. Сплавление с пиросульфатом калия	386
6. Сплавление с бурой	386
7. Разложение хромита смесью хлорной и серной кислот	386
III. Определение больших количеств хрома	387
1. Перманганатный метод определения хрома	387
2. Иодометрический метод определения хрома	389
IV. Определение железа в хромитах	389
1. Определение закисного железа	389
Разложение серной кислотой в запаянной трубке — 389. Определение закисного железа по А. В. Шенну — 391.	
2. Определение общего содержания железа	393
V. Полный анализ хромита	393
1. Анализ хромита методом сплавления с перекисью натрия	393
Определение кремнезема — 394. Определение алюминия и кремнезема — 394. Определение титана и железа — 396. Определение кальция — 396. Определение магния — 396.	
2. Анализ хромита методом разложения кислотами	396
Определение кремнезема и удаление хрома — 397. Определение суммы полуторных окислов осаждением аммиаком — 398. Определение суммы полуторных окислов осаждением пиридином — 399.	

VI. Определение малых количеств хрома в силикатах и рудах	401
1. Хроматный метод	401
2. Дифенилкарбазидный метод определения хрома	402
Литература	403

М. М. Стукалова

Никель и его руды

I. Природные соединения	404
II. Разложение никельсодержащих руд и пород	404
III. Выделение никеля из растворов	405
1. Выделение никеля диметилглиоксимом	405
2. Осаждение никеля едкими щелочами	405
3. Электролитическое выделение никеля (кобальта)	406
IV. Методы определения никеля	406
1. Колориметрическое определение никеля	406
Ход анализа в отсутствие мешающих элементов — 407. Ход анализа в присутствии мешающих элементов — 407.	
2. Осаждение никеля диметилглиоксимом по методу Чугаева-Брунка с последующим весовым определением	410
3. Определение никеля (комбинированно с кобальтом) электролизом	412
V. Схемы полного анализа никелевых (кобальтовых) минералов и пород, содержащих никель	413
1. Поведение никеля в ходе анализа	413
2. Полный анализ минералов	414
Литература	415

М. М. Стукалова

Кобальт и его руды

I. Природные соединения	416
II. Разложение кобальтовых руд	416
III. Обзор методов выделения и определения кобальта	416
IV. Методы выделения кобальта	418
1. Выделение кобальта нитритным методом	418
2. Подготовка раствора для выделения кобальта	418
Отделение металлов сероводородной группы — 419. Отделение металлов группы полуметаллов — 419.	
3. Выделение кобальта α-нитрозо-β-нафтольным методом	421
4. Выделение кобальта электролизом	422
5. Выделение кобальта в виде сульфида	422
V. Методы определения кобальта	423
1. Весовые методы определения кобальта	424
Нитритный метод определения кобальта — 424. Определение кобальта в виде Co_2O_4 — 424. Определение кобальта в виде металла — 425.	
2. Колориметрические методы определения кобальта	425
Роданидный метод определения кобальта — 425. Определение кобальта с помощью нитроло-β-сти — 427.	
3. Потенциометрический метод определения кобальта	429

VI. Схемы анализа кобальтсодержащих руд	432
1. Определение кобальта, никеля и железа из одной навески	432
2. Анализ руд, содержащих хром	432
3. Поведение кобальта в ходе полного анализа	433
4. Полный анализ кобальто-мышьяковых минералов и руд	433
5. Полный анализ кобальто-марганцевых минералов и руд	434
Литература	435

АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ И РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

О. П. Бояршинова

СВИНЕЦ, МЕДЬ, ЦИНК, КАДМИЙ И ИХ РУДЫ

I. Природные соединения	436
II. Разложение навески полиметаллических руд	445

Свинец

I. Общая характеристика методов выделения и определения свинца	450
II. Методы определения свинца	451
1. Объемные методы определения свинца	451
Определение свинца при выделении его в виде сульфата вместе с нерастворимым остатком — 451. Ускоренные хроматные методы определения свинца — 454. Специальные случаи анализа — 455.	
2. Определение свинца весовым методом после выделения его в виде сульфата	457
3. Выделение и определение свинца электролитическим методом	458
4. Колориметрическое определение малых количеств свинца	459
Рубеантный метод — 459. Косвенный молибдатный метод — 460.	

Медь

I. Общая характеристика методов выделения и определения меди	461
II. Методы определения меди	461
1. Объемные методы определения меди	461
Выделение меди тиосульфатом натрия и определение ее иодометрическим методом — 463. Выделение меди сероводородом и определение ее иодометрическим методом — 465. Ускоренный иодотристаный метод определения меди — 466.	
2. Весовые методы определения меди	46
Определение меди в форме окиси — 467. Определение меди осаждением солью Рейнке — 468.	
3. Выделение и определение меди электролитическим методом	46
4. Экспрессный колориметрический метод определения меди	46

Цинк

I. Разложение навески	470
II. Методы отделения цинка от сопутствующих элементов	471
1. Отделение элементов сероводородной группы	471
Отделение сероводородом — 471. Отделение меди тиосульфатом натрия — 471.	
2. Отделение цинка от катионов III аналитической группы	472
Выделение цинка сероводородом — 472. Выделение цинка метиловым фиолетовым — 473. Выделение цинка экстрагированием розанилиного комплекса — 475. Выделение в осадок катионов, сопутствующих цинку — 477.	

III. Методы определения цинка	478
1. Весовые методы определения цинка	479
Определение цинка в виде пирофосфата — 479. Определение цинка в виде окиси — 480. Определение цинка в виде тетрагидрохлорида — 480.	
2. Объемные методы определения цинка	481
Комплексометрический метод определения цинка — 481. Ферроцианидный метод определения цинка — 482.	
IV. Схемы анализа	484

Кадмий

1. Общие замечания	486
II. Методы определения кадмия	486
1. Определение кадмия осаждением β-нафтохинолином	486
2. Определение кадмия в форме сульфата	488
3. Колориметрическое определение кадмия	488
Литература	489

М. М. Стукалова

Мышьяк и его руды

1. Природные соединения	490
II. Разложение мышьяковых руд	490
III. Методы выделения и определения мышьяка	491
1. Выделение мышьяка отгонкой в виде трихлорида и его объемное определение	492
2. Выделение мышьяка гипофосфитом натрия или кальция и его объемное определение	495
3. Выделение мышьяка сероводородом и его объемное определение	498
4. Иодометрическое определение мышьяка после разложения руды окислительно-щелочной планкой или обработкой кислотами	500
Сплавление с содой и селитрой — 501. Сплавление с перекисью натрия — 501. Разложение кислотами — 502.	
5. Ускоренный метод определения мышьяка в рудах и концентратах, не содержащих сурьмы	502
6. Ускоренный метод определения мышьяка в реальгаре и аурипигменте	503
7. Определение малых количеств мышьяка	504
Гипофосфитный метод — 505. Метод Гутцейта — 506. Видоизмененный метод Марша—Бломендаля — 508.	
Литература	510

М. М. Стукалова

Сурьма и ее руды

1. Природные соединения	511
II. Разложение сурьмяных руд	511
1. Разложение руды соляной кислотой в присутствии окислителей	512
2. Разложение руды серной кислотой и сульфатом натрия или калия	512
3. Разложение руды смесью плавиковой и серной кислот	512
4. Разложение руды сплавлением с содой и серой	512
5. Разложение руды сплавлением с едким натром и перекисью натрия	513
6. Разложение руды спеканием	513
7. Комбинированное разложение руды	513

III. Отделение сурьмы от сопутствующих элементов	514
IV. Методы определения сурьмы	514
1. Объемные методы определения сурьмы	515
Определение сурьмы в отсутствие мышьяка и меди — 515. Опре-	
деление сурьмы в присутствии мышьяка — 516. Определение	
сурьмы в присутствии мышьяка и меди — 517.	
2. Колориметрические методы определения сурьмы	518
Пиридино-подлиный метод — 518. Определение сурьмы с приме-	
нением метилового фиолетового — 520.	
Литература	521

М. М. Стукалова

Висмут и его руды

I. Природные соединения	522
II. Разложение руд, содержащих висмут	522
III. Методы выделения висмута	523
1. Выделение висмута сероводородом	523
2. Выделение висмута в виде бромоводорода	524
3. Выделение висмута карбонатом аммония	526
4. Выделение висмута совместно с гидроксидом железа	527
5. Выделение висмута методом внутреннего электролиза	527
IV. Методы определения висмута	528
1. Колориметрическое определение висмута	528
2. Определение висмута в виде окиси	530
3. Определение висмута в виде бромоводорода	531
4. Определение висмута в виде фосфата	531
5. Определение висмута методом внутреннего электролиза	531
Литература	533

М. М. Стукалова

Ртуть и ее руды

I. Природные соединения	534
II. Разложение руд, содержащих ртуть	534
III. Методы определения ртути	535
1. Ускоренный метод определения ртути возгонкой в трубках Пен-	
фалда	535
2. Ускоренный объемный метод определения ртути	537
3. Определение ртути в виде амальгамы золота	538
4. Колориметрическое определение ртути	539
Литература	541

Л. И. Чуенко

Олово и его руды

I. Природные соединения	542
II. Выбор метода разложения пробы и определения олова	542
III. Методы определения олова	544
1. Объемные методы определения олова	544
Определение олова без отделения мешающих элементов — 545.	
Определение олова с отделением мешающих элементов — 551.	
Ускоренные методы определения олова — 556.	

2. Колориметрическое определение олова фосфомолибдатным методом	559
3. Весовые методы определения олова	562
Определение олова без отделения мешающих элементов — 562.	
Определение олова с отделением мешающих элементов — 564.	
IV. Полный анализ касситерита	565
1. Общие замечания	565
2. Схема определения примесей в касситерите	566
Разложение пробы и удаление олова — 566. Определение кремнезема — 566. Отделение марганца, кальция и магния — 566. Отделение олова и железа — 567. Выделение ниобия, тантала, титана и циркония — 567. Определение алюминия — 568. Отделение и определение тантала и ниобия — 568. Определение циркония и титана — 568.	
V. Фазовый анализ оловянных руд	568
Определение содержания легкорастворимых коллоидных соединений олова — 570. Определение содержания станнина — 570. Определение содержания касситерита — 571.	
Литература	571

Ю. Н. Книпович, О. П. Бояршинова, В. М. Ковязина

Алюминий и его руды

I. Анализ бокситов	572
1. Анализ бокситов, не содержащих хрома	572
Схема технического анализа боксита — 573. Определение гигроскопической воды — 574. Разложение навески кислотами и определение кремнезема — 574. Разложение навески сплавлением и определение кремнезема — 575. Определение суммы окислов ($Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$) — 575. Объемное определение алюминия в бокситах — 576. Определение окиси железа — 577. Определение титана — 577. Определение закиси железа — 578. Определение окиси кальция — 578. Определение потери при прокаливании — 579. Определение содержания прочих компонентов — 579.	
2. Анализ бокситов, содержащих хром	579
Анализ бокситов с большим содержанием хрома — 580. Анализ бокситов с малым содержанием хрома — 581.	
II. Анализ безводных окислов алюминия и труднорастворяемых алюмосиликатов	581
1. Разложение высокоглиноземистых минералов и пород	582
2. Анализ корунда	583
3. Анализ труднорастворяемых алюмосиликатов (андалузит, кианит)	587
4. Полный анализ кианитовых и андалузитовых пород	587
Литература	588

Ю. Н. Книпович

Схемы полного анализа руд цветных металлов

I. Анализ полиметаллической руды	589
1. Схема анализа без деления раствора	589
Анализ в серноокислом растворе — 589. Анализ в серноокислом растворе — 590.	
2. Схема анализа с делением раствора	590
3. Определения из специальных навесок	591

II. Особенности анализа руд различных типов	591
Медные руды — 591. Свинцовые руды — 592. Цинковые руды — 593.	
Мышьяковые руды — 593. Сурьмяные руды — 594. Сульфидные	
минералы и руды сложного состава — 594. Оловянные руды — 595.	

В. Г. Сочеванов

Применение полярнографического метода к определению металлов в рудах

I. Расчет содержания определяемого иона по данным полярнографических измерений	599
1. Метод сравнения	601
2. Метод калибровочного графика	602
3. Метод прямого визуального отсчета	602
4. Метод добавки	603
5. Построение калибровочного графика	603
6. Определение пределов поляризации	604
7. Измерение высоты волны и построение графика	604
8. Вычисление результатов анализа	605
II. Полярнографические методы определения меди, кадмия и цинка в рудах	606
1. Определение меди	606
2. Определение кадмия	607
Упрощенный метод определения кадмия и цинка в сульфидных рудах — 608. Определение кадмия в окисленных рудах — 609.	
Метод определения кадмия, принятый в лаборатории ВСЕГЕИ — 611.	
3. Определение цинка	612
Упрощенный метод определения цинка в рудах, содержащих менее 0,5% Мп — 613. Определение цинка в рудах, содержащих до 5% Мп — 614. Определение цинка в рудах, содержащих никель, кобальт, марганец и большие количества меди и железа — 614.	
III. Полярнографический метод определения меди, никеля и кобальта в рудах, не содержащих цинка	616
IV. Полярнографические методы определения свинца в рудах	618
1. Определение свинца в полиметаллических рудах	619
2. Определение свинца, меди, кадмия и цинка в богатых рудах	620
V. Полярнографические методы определения олова в рудах	620
1. Определение олова в рудах, не содержащих стannина	621
2. Определение олова в рудах сульфидным методом	623
3. Определение олова методами, принятыми в лаборатории ВСЕГЕИ	625
4. Ускоренный метод определения олова в рудах	626
5. Фазовый анализ оловянных руд полярнографическим методом	627
Литература	628

АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ И РУД РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ю. Н. Книпович

Бериллий

I. Природные соединения	629
II. Аналитическая характеристика	629
III. Методы разложения бериллиевых минералов и пород, содержащих бериллий	630

IV. Методы отделения и определения бериллия	631
1. Весовой трилоно-фосфатный метод отделения и определения бериллия	632
2. Содовый метод отделения и определения бериллия	633
3. Оксихинолиновый метод отделения и определения бериллия	634
4. Весовое определение бериллия	635
5. Объемный трилоно-арсенатный метод определения бериллия	636
6. Колориметрические методы определения бериллия	637
Хинализариновый метод — 638. Бериллоновый метод — 640.	
V. Анализ бериллиевых минералов и руд	642
Литература	643

В. С. Быкова

Ниобий и тантал

I. Природные соединения	646
II. Аналитическая характеристика	647
III. Разложение тантало-ниобиевых минералов и руд	652
1. Разложение серной кислотой	653
2. Разложение сплавлением с пиросульфатом калия или натрия	653
3. Разложение смесью сульфата аммония и серной кислоты	654
4. Разложение плавиковой кислотой	655
5. Разложение сплавлением с кислым фторидом калия	655
6. Разложение смесью плавиковой и серной кислот	655
7. Разложение сплавлением со щелочами	656
8. Перевод разложенной навески в раствор	656
Растворение в винной кислоте — 656. Растворение с применением перекиси водорода — 657. Растворение в оксалате аммония — 657.	
IV. Методы отделения ниобия и тантала от сопутствующих элементов	657
1. Отделение кремневой кислоты	658
2. Отделение элементов сероводородной группы	658
3. Отделение олова	659
4. Отделение железа, марганца, никеля, кобальта и цинка сульфидом аммония	660
5. Отделение редкоземельных элементов	661
6. Выделение ниобия и тантала методом виннокислого гидролиза	662
7. Выделение ниобия и тантала купфером	663
8. Выделение ниобия, тантала и титана таннином	665
Осаждение таннином в слабокислой оксалатной среде — 665. Осаждение таннином в нейтральной или слабощелочной среде — 666.	
9. Выделение ниобия и тантала фениларсоновой кислотой	666
10. Выделение ниобия и тантала методом гидролиза	666
11. Выделение малых количеств земельных кислот из растворов, содержащих органические вещества и аммонийные соли	667
12. Отделение тантала и ниобия от титана	668
Танниновый метод — 669. Пирогалловый метод — 671.	
13. Отделение тантала и ниобия от циркония	671
14. Отделение ниобия и тантала от вольфрама	673
V. Методы разделения ниобия и тантала	676
1. Гипофосфитный метод И. П. Алимарина и Т. А. Буровой	676
2. Танниновый метод	678
3. Упрощенный танниновый метод	679
4. Хроматографический метод	680
5. Экстракционный метод	682

VI. Колориметрические методы определения ниобия и тантала	683
1. Роданидный метод определения ниобия	683
2. Пирогалловый метод определения ниобия и тантала	684
3. Прочие методы определения ниобия и тантала	685
VII. Методы определения ниобия и тантала в рудах	686
1. Абсорбциометрический метод определения ниобия и тантала без отделения сопутствующих элементов	687
2. Абсорбциометрический метод определения ниобия и тантала с отделением сопутствующих элементов	689
3. Хроматографический метод определения ниобия и тантала	691
4. Пирогаллово-танининовый метод определения ниобия и тантала	693
Определение малых содержаний ниобия и тантала в рудах — 694.	
Определение больших содержаний ниобия и тантала в рудах — 697.	
Определение ниобия и тантала в рудах, содержащих касситерит — 699.	
5. Экстракционный метод определения тантала	700
6. Экспрессный роданидный метод определения ниобия	702
7. Определение общего содержания тантала и ниобия методом дифференциального гидролиза	703
VIII. Схемы полного анализа танталониобиевых минералов и руд	704
1. Тартратная схема	705
2. Фторидная схема	708
Разложение навески — 708. Анализ фракции, не растворимой в плавиковой кислоте — 709. Анализ фракции, растворимой в плавиковой кислоте — 714.	
3. Оксалатная схема	716
4. Поведение ниобия и тантала в ходе анализа горных пород	719
Литература	719

Ю. Н. Книпович

Редкоземельные элементы

I. Природные соединения	721
II. Аналитическая характеристика	722
III. Отделение суммы редкоземельных металлов от сопутствующих элементов	726
1. Осаждение щавелевой кислотой	726
2. Осаждение плавиковой кислотой	727
3. Осаждение в виде гидроокисей	727
Осаждение аммиаком — 727. Осаждение едкими щелочами — 727.	
IV. Определение суммы редкоземельных элементов в природных материалах	728
1. Анализ редкоземельных минералов и концентратов	728
Анализ силикатов и фторкарбонатов — 728. Анализ фосфатов — 730.	
Анализ минералов и концентратов с высоким содержанием титана, ниобия, тантала, циркония — 731.	
2. Определение малых количеств редкоземельных элементов	731
Определение в силикатных породах и рудах — 731. Определение в апатитах и фосфоритах — 733.	
V. Разделение редкоземельных элементов	734
1. Отделение редкоземельных элементов от тория	734
Осаждение тория на атом калия — 734. Осаждение тория перекисью водорода — 735.	

2. Отделение и определение церия	736
Иодатный метод выделения церия — 736. Броматный метод выделения церия — 738. Объемное определение церия — 739. Колориметрическое определение церия — 740.	
3. Приближенное разделение цериевой и иттриевой групп	740
4. Отделение и определение скандия	741
VI. Схемы полного анализа редкоземельных минералов и пород, содержащих редкоземельные элементы	742
1. Анализ редкоземельных минералов и концентратов	742
Силикаты — 742. Фосфаты — 743.	
2. Анализ пород, содержащих редкоземельные элементы	743
Литература	744

Ю. Н. Книпович

Титан

I. Природные соединения	745
II. Аналитическая характеристика	745
III. Разложение титановых руд	747
IV. Отделение титана от сопутствующих элементов	747
V. Методы определения титана	748
1. Объемное определение титана	748
2. Колориметрическое определение титана	753
3. Весовое определение титана	755
VI. Полный анализ титановых минералов и руд	755
Рутиль и другие окислы титана — 756. Титанистые железняки и титаномагнетиты — 756. Титанаты и титаносиликаты (перовскит, сфен и др.) — 757. Титанонитраты и титанаты редкоземельных элементов — 759. Титаносодержащие породы с высоким содержанием кремнезема — 759. Определения из отдельных навесок — 759.	
Литература	760

В. С. Быкова, Ю. Н. Книпович

Цирконий и гафний

I. Природные соединения	761
II. Аналитическая характеристика	762
III. Методы переведения в раствор циркониевых минералов и пород, содержащих цирконий	764
IV. Методы отделения и определения циркония и гафния	767
1. Отделение сопутствующих элементов	767
2. Выделение и определение циркония и гафния	767
Осаждение купфером — 768. Осаждение фенилларсоновой кислотой — 770. Осаждение в виде арсената — 771. Осаждение в виде фосфата — 772. Осаждение миндальной кислотой — 773. Колориметрическое определение циркония — 774.	
V. Методы аналитического обогащения бедных циркониевых руд	779
Определение циркония в железистых рудах — 780.	
VI. Схемы полного анализа циркониевых минералов и руд	780
Литература	782

Ю. Н. Книпович

Ванадий

I. Природные соединения	783
II. Аналитическая характеристика	783
III. Методы разложения пород и руд, содержащих ванадий	784
IV. Отделение ванадия от сопутствующих элементов	785
1. Отделение ванадия от металлов сероводородной группы	785
2. Отделение ванадия от железа, титана и циркония	785
3. Отделение ванадия от железа, хрома и меди	786
4. Отделение ванадия от хрома, алюминия и фосфора	786
5. Отделение ванадия совместно с гидроксидами алюминия и железа	786
6. Отделение ванадия в виде ванадата свинца	786
V. Методы определения ванадия	787
1. Колориметрические методы определения ванадия	787
Перекисный метод — 787. Фосфоровольфраматный метод — 788.	
Определение ванадия в присутствии больших количеств хрома — 789.	
2. Объемные методы определения ванадия	790
Определение ванадия восстановлением сероводородом или сернистым газом — 790. Определение ванадия восстановлением двухвалентным железом — 791. Определение ванадия в присутствии хрома — 791.	
3. Весовые методы определения ванадия	793
Осаждение ванадия купфером — 793. Осаждение ванадия таннином — 794.	
VI. Поведение ванадия в ходе анализа и схемы его аналитического определения в материалах различного состава	794
1. Влияние присутствия ванадия на результаты определения других элементов	794
2. Схемы определения ванадия в природных материалах	795
Литература	796

Ю. Н. Книпович

Молибден

I. Природные соединения	798
II. Аналитическая характеристика	798
III. Методы разложения молибденовых руд и минералов	800
1. Разложение сплавлением	800
2. Разложение кислотами	800
IV. Поведение молибдена в ходе анализа и методы его отделения	800
1. Отделение молибдена едкими щелочами	801
2. Отделение молибдена аммиаком	801
3. Отделение в виде молибдата свинца	801
4. Отделение молибдена сероводородом	802
Осаждение под давлением — 802. Осаждение без применения давления — 803.	
V. Методы определения молибдена	803
1. Выбор метода разложения пробы	804
2. Колориметрический метод определения молибдена	804
Разложение руды — 805. Колориметрическое определение молибдена в отсутствие вольфрама — 807. Колориметрическое определение молибдена в присутствии вольфрама — 809.	

3. Весовые методы определения молибдена	810
Определение в виде молибдата свинца — 810. Определение в виде трехокси молибдена — 812.	
4. Объемный метод определения молибдена	812
5. Определение окисленного молибдена	813
VI. Полный анализ молибденовых руд	814
Литература	815

Ю. Н. Книпович

Вольфрам

I. Природные соединения	816
II. Аналитическая характеристика	817
III. Методы разложения вольфрамовых руд и минералов	818
IV. Методы определения вольфрама	818
1. Колориметрические методы определения вольфрама	819
Определение вольфрама с применением в качестве восстанови- теля соли трехвалентного титана — 820. Определение вольфрама при очень малом его содержании — 823. Определение вольфрама с применением в качестве восстановителя хлорида олова — 824.	
2. Весовые методы определения вольфрама	825
Разложение пробы кислотами и выделение вольфрамовой ки- слоты — 825. Разложение пробы с применением плавиковой кислоты — 827. Осаждение вольфрама органическими реаген- тами — 828. Танинно-цинхониновый (танинно- β -нафтохинолино- вый) метод осаждения вольфрама — 829. Ускоренный метод определения вольфрама в концентратах с применением жела- тины — 830.	
V. Определение элементов, сопутствующих вольфраму в рудах и концентратах	831
1. Определение кремнезема в вольфрамовых минералах и концентратах	831
Весовой метод — 831. Определение кремнезема в шеелите и шеселитовых концентратах — 832. Колориметрический метод — 833.	
2. Определение кремнезема в породах, бедных вольфрамом	834
3. Отделение и определение молибдена	835
4. Определение олова	835
5. Определение мышьяка, меди, висмута и др.	836
6. Отделение и определение железа	836
Отделение железа в виде гидроокиси — 836. Отделение железа в виде сульфида — 836. Определение закисного железа — 837.	
7. Определение марганца	837
8. Определение фосфора	837
9. Определение ниобия и тантала	837
VI. Схемы полного анализа вольфрамовых минералов и концентратов	838
Литература	839

М. Н. Смирнов

Селен и теллур

I. Аналитическая характеристика	840
II. Разложение навески и подготовка раствора к определению селена и теллура	841
1. Разложение навески кислотой	841
2. Разложение навески сплавлением	842
3. Разложение навески отгонкой селена и теллура	842

III. Выделение селена и теллура и их определение	843
1. Выделение селена и теллура	843
2. Отделение селена от теллура и весовое определение их при совместном присутствии	845
3. Колориметрическое определение селена и теллура	846
Подготовка пробы — 846. Обработка осадка — 847. Отделение селена от теллура — 847. Определение селена — 847. Определение теллура — 848.	
IV. Определение селена и теллура в материалах различного состава	848
Литература	849

Ю. В. Морачевский

Золото, серебро и платиновые металлы

I. Навеска, обжиг ее	851
II. Шихта, расчет состава, реагенты	852
III. Тигельная плавка	855
IV. Шерберная плавка	856
Шерберная плавка свинцового королька — 857. Самостоятельная шерберная планка — 858.	
V. Плавка на капелях	858
VI. Анализ королька, не содержащего платиновых металлов	861
VII. Анализ пород, содержащих платиновые металлы	862
Обработка королька — 863. Колориметрическое определение платины — 866. Анализ пород, богатых медью — 866.	
VIII. Определение золота мокрым путем	867
Литература	870

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД И РАССОЛОВ

А. А. Резников, Е. П. Муликовская

Анализ природных вод

I. Типы химических анализов воды	872
II. Формы выражения результатов анализа природных вод	873
III. Отбор проб воды для анализа	874
1. Общие правила отбора проб	874
2. Способы отбора проб воды	876
3. Отбор специальных проб воды	877
Проба для определения общего содержания двуокиси углерода и гидрокарбонат-иона — 877. Проба для определения агрессивной двуокиси углерода — 878. Проба для определения SO_4^{2-} и $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$ в сероводородных водах — 878. Проба для определения железа — 879. Проба для определения растворенного кислорода — 879.	
IV. Полевые гидрохимические лаборатории	880
1. Полевая лаборатория для анализа воды в пеших маршрутах системы Резникова и Соколова	881
2. Полевая гидрохимическая лаборатория типа 1950 г.	882
3. Полевая гидрохимическая лаборатория типа 1954 г.	884
4. Полевая лаборатория для определения неустойчивых компонентов	884
5. Полевая лаборатория для определения специфических компонентов нефтяных вод	885

6. Лаборатория для гидрохимических поисков рудных месторождений типа ВСЕГИНГЕО—ВСЕГЕИ, 1955 г.	886
V. Определение физических свойств воды	887
1. Определение температуры	887
2. Определение прозрачности	887
3. Определение взвешенных веществ	888
4. Определение осадка и изменения воды при стоянии	888
5. Определение цветности	888
6. Определение запаха	890
7. Определение вкуса	890
8. Определение удельного веса	890
Определение ареометром — 891. Определение пикнометром — 891.	
VI. Определение концентрации водородных ионов (рН)	892
1. Значение определения рН в водах	892
2. Общие понятия о рН растворов	892
3. Колориметрический метод определения рН	895
Определение рН — 899. Введение поправок — 900. Температурная поправка — 900. Колориметрическое определение рН с универсальным индикатором Алямовского — 902.	
4. Электрометрический метод определения рН	902
Определение рН с водородным и хингидронным электродами — 904. Определение рН со стеклянным электродом — 909.	
VII. Определение окислительно-восстановительного потенциала E_h	914
VIII. Определение двуокиси углерода	915
1. Объемное определение двуокиси углерода	915
2. Газометрическое определение двуокиси углерода	917
3. Весовое определение двуокиси углерода	919
IX. Определение агрессивной двуокиси углерода	919
1. Экспериментальное определение агрессивной двуокиси углерода	919
2. Определение агрессивной двуокиси углерода расчетным путем	921
X. Определение кислорода, растворенного в воде	921
XI. Определение H_2S , HS^- , $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-}	923
1. Качественное определение сероводорода	923
2. Определение общего содержания соединений серы, окисляемых иодом	923
3. Определение общего содержания сероводорода и гидросульфид-иона в специально взятой пробе	924
4. Определение $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} и $(H_2S + HS^-)$ при их совместном присутствии	925
5. Определение сероводорода и гидросульфид-иона расчетом по формуле Ауэрбаха	926
6. Ориентировочное определение сероводорода и гидросульфид-иона по величине рН	926
XII. Определение сухого остатка	927
1. Определение сухого остатка с содой	927
2. Определение сухого остатка выпариванием с серной кислотой	928
XIII. Определение кремневой кислоты	929
1. Весовое определение кремневой кислоты	929
2. Колориметрическое определение кремневой кислоты	930
XIV. Определение железа	931
1. Полевое колориметрическое определение иона закисного железа с красной кровяной солью	932
2. Определение иона закисного железа с α , α' -дипиридилом	933
3. Объемное определение иона закисного железа	933

4.	Полевое колориметрическое определение иона окисного железа	933
5.	Сульфосалициловый метод определения иона окисного железа	934
6.	Роданидный метод определения иона окисного железа	935
7.	Определение общего содержания железа	935
8.	Определение железа восстановлением амальгамой цинка	936
9.	Определение полуторных окислов и содержания в них железа	936
XV.	Определение иона алюминия	936
XVI.	Определение иона марганца	937
XVII.	Определение меди, висмута, цинка, свинца, кадмия, никеля, кобальта и молибдена	938
1.	Полярграфическое определение меди, висмута, свинца, кадмия и цинка с предварительным выделением их дитизоном	939
	Определение меди — 940. Определение цинка, висмута, кадмия и свинца — 940.	
2.	Полярграфическое определение меди, кадмия, никеля, цинка и кобальта с предварительным выделением металлов рубеноводородной кислотой	941
3.	Быстрый ориентировочный полевой метод определения общего содержания металлов ($Zn + Pb + Cu$)	942
4.	Определение меди дитиодитнокарбаматом натрия	943
5.	Определение молибдена	944
	Определение при содержании молибдена более 5 г/л — 945.	
	Определение при содержании молибдена менее 5 г/л — 945.	
XVIII.	Определение жесткости	946
1.	Определение общей жесткости пальмитатным методом	947
2.	Определение общей жесткости со щелочной смесью	949
3.	Определение общей жесткости трилоном Б	950
4.	Определение карбонатной жесткости	952
5.	Определение временной жесткости	953
XIX.	Определение иона кальция	953
1.	Оксалатный метод определения иона кальция	953
2.	Сульфатный метод выделения кальция	955
3.	Турбидиметрическое определение иона кальция по Бутырину	955
4.	Трилонометрическое определение иона кальция	957
5.	Расчетный метод определения иона кальция	957
XX.	Определение иона магния	958
1.	Весовой фосфатный метод определения иона магния	959
2.	Объемный ортооксифинолиновый метод определения иона магния	959
3.	Объемный фосфатный метод определения иона магния	960
4.	Объемный пальмитатный метод определения иона магния	961
5.	Трилонометрический метод определения иона магния	962
6.	Расчетный метод определения иона магния	963
XXI.	Определение иона стронция	963
XXII.	Определение иона натрия и общего содержания ионов натрия и калия	963
1.	Определение общего содержания ионов натрия и калия расчетным путем	964
2.	Прямое определение общего содержания ионов натрия и калия	965
3.	Определение иона натрия уранилацетатным методом	966
XXIII.	Определение иона калия	967
1.	Кобальтинитритный метод определения иона калия (весовой вариант)	967
2.	Кобальтинитритный метод определения иона калия (турбидиметрический вариант)	968
3.	Хлороплатинатный метод определения иона калия	969
4.	Дипикриламиновый метод определения иона калия	969
5.	Тетрафенилборатный метод определения иона калия	970

XXIV. Определение иона лития	971
XXV. Определение иона аммония	972
1. Определение иона аммония в полевых условиях	972
2. Определение иона аммония в стационарных условиях	973
XXVI. Определение общей щелочности и карбонат- и гидрокарбонат-ионов	974
1. Определение общей щелочности	974
2. Определение гидрокарбонат-иона при отсутствии карбонат-иона	975
3. Определение карбонат- и гидрокарбонат-ионов при их совместном присутствии	975
Определение при малом содержании карбонат-иона — 975.	
Определение при значительном содержании карбонат-иона — 976.	
XXVII. Определение свободной минеральной кислоты	977
XXVIII. Определение сульфат-иона	980
1. Весовое определение сульфат-иона	980
2. Объемное иодометрическое определение сульфат-иона	981
3. Объемное определение сульфат-иона пальмитатным методом	982
4. Турбидиметрическое определение сульфат-иона	983
5. Турбидиметрическое определение сульфат-иона по Бутыриной	983
6. Трилонометрическое определение сульфат-иона	984
XXIX. Определение хлор-иона	986
1. Весовое определение хлор-иона	986
2. Объемное аргентометрическое определение хлор-иона с индикатором — хроматом калия	987
3. Определение хлор-иона методом обратного титрования	988
4. Турбидиметрическое определение хлор-иона	989
5. Меркуриметрические методы определения хлор-иона	989
Определение с нитропруссидом натрия в качестве индикатора — 989.	
Определение с дифенилкарбазоном в качестве индикатора — 990.	
XXX. Определение бром-иона	991
1. Колориметрическое определение бром-иона с фуксинсерной кислотой	991
2. Иодометрическое определение общего содержания ионов брома и иода	992
3. Объемное определение бром-иона по Байчикову	994
4. Колориметрическое определение бром-иона с флуоресцеином	996
5. Электрометрическое определение бром-иона	998
6. Полярмографическое определение бром-иона	999
XXXI. Определение иод-иона	1000
1. Колориметрическое определение иод-иона с применением нитрата натрия	1000
2. Колориметрическое определение иод-иона с окислением до иодата	1001
3. Иодометрическое определение иод-иона	1002
XXXII. Определение фтор-иона	1003
XXXIII. Определение нитрат-иона	1005
1. Качественное определение нитрат-иона с бруцином	1005
2. Качественное определение нитрат-иона с реактивом Грисса	1006
3. Колориметрическое определение нитрат-иона фенолдисульфокислотой	1006
4. Объемное определение нитрат-иона	1007
5. Полумикроколориметрическое определение нитрат-иона	1008

XXXIV. Определение нитрит-иона	1011
1. Полевое определение нитрит-иона с сухим реактивом Грисса	1011
2. Определение нитрит-иона с раствором реактива Грисса	1011
XXXV. Определение окисляемости воды	1012
1. Перманганатный метод определения окисляемости воды	1013
Определение в кислой среде — 1013. Определение в щелочной среде — 1014. Определение в щелочной среде с иодометрическим окончанием — 1015.	
2. Иодатный метод определения окисляемости воды	1016
XXXVI. Определение нафтеновых кислот	1018
1. Весовое определение нафтеновых кислот	1018
2. Объемное определение нафтеновых кислот	1019
3. Турбидиметрическое определение нафтеновых кислот	1020
XXXVII. Определение борной кислоты	1021
1. Колориметрическое определение борной кислоты	1022
2. Объемное определение борной кислоты	1023
3. Объемное определение с отгонкой бора	1024
XXXVIII. Определение мышьяка	1025
XXXIX. Определение фосфатов	1026
XL. Контроль результатов анализа	1027

А. А. Резников, Е. П. Муликовская

Анализ рассолов

1. Отбор пробы рассола	1030
2. Общие замечания к анализу рассолов	1030
3. Подготовка пробы рассола к анализу	1033
4. Определение удельного веса	1033
5. Определение сухого остатка	1034
6. Определение кремневой кислоты	1035
7. Определение железа и суммы полуторных окислов	1035
8. Определение ионов кальция и магния	1035
9. Определение ионов хлора, брома и иода	1036
10. Определение общей щелочности и гидрокарбонат- и карбонат-ионов	1036
Литература	1037
Приложения	1040
Предметный указатель	1047

*Книга посвящается светлой памяти
первого руководителя лаборатории
ВСЕГЕИ Бориса Григорьевича Карпова.*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Первое издание книги «Анализ минерального сырья» вышло в 1936 г. С тех пор в аналитической химии минерального сырья достигнуты большие успехи, — поэтому подготовка настоящего издания потребовала коренной переработки и значительного дополнения почти всех разделов книги.

Как и в первом издании, авторы не ставили целью давать полное описание всех разнообразных методов анализа и их вариантов, ограничив задачу рассмотрением лишь избранных методов. Большая часть рекомендуемых методов проверена лабораторией ВСЕГЕИ; включен также ряд методов, рекомендуемых лабораториями ВИМСа, Гиредмета и некоторыми другими.

Во втором издании исключены разделы «Газовый анализ», «Механический анализ» и «Радиохимический анализ», так как по этим вопросам появились в последнее время специальные руководства. Ряд других разделов значительно расширен.

Методы открытия и количественного определения так называемых рассеянных элементов (галлий, индий, таллий, германий, рений) нами не рассматриваются, так как в дальнейшем намечается подготовка специального издания, посвященного этим элементам.

Отдельные разделы книги объединены в группы по типам минерального сырья («Анализ нерудных ископаемых», «Анализ минералов и руд черных металлов» и т. д.). В каждой из таких групп первым помещен раздел, в котором с наибольшей полнотой излагаются основные операции анализа; в следующих разделах данной группы даются ссылки на основной раздел.

В разделы, посвященные анализу руд того или иного элемента, включены также методы определения малых содержаний данного

Списки литературы приведены в конце каждого раздела. Руководства общего характера вынесены в отдельный список (основная литература); ссылки на этот список выделены в тексте жирными цифрами в прямых скобках.

Авторский коллектив составили, в основном, сотрудники Центральной химической лаборатории ВСЕГЕИ. К участию в работе редакцией привлечены также сотрудники других институтов: В. А. Казаринова-Окнина (Гос. Институт горно-химического сырья), М. Ф. Локонов (Механобр), В. Г. Сочеванов (ВИМС).

Редакция приносит благодарность проф. Д. Н. Монастырскому и проф. Ю. А. Черникову за ряд ценных замечаний.

Все указания на замеченные недостатки будут приняты с благодарностью.

Редакция

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ минерального сырья. Под ред. Б. Г. Карпова. Ю. Н. Князевич. Ю. В. Морачевского. ОНТИ, 1936.
2. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. Госхимиздат, 1951.
3. Берг Р. Применение о-оксипиридина в аналитической химии. ОНТИ, 1937.
4. Берль-Лунге. Химико-технические методы исследования. Т. I—IV. ОНТИ, 1937—1941.
5. Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
6. Блок Н. И. Качественный химический анализ. Госхимиздат, 1952.
7. Болдырев А. К. Курс минералогии. ОНТИ, 1936.
8. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд. АН СССР, 1950.
9. Hillebrand W., Lundell G. Applied Inorganic Analysis. Изд. 2. 1953.
10. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Изд. 2. Госхимиздат, 1951.
11. Дымов А. М. Технический анализ руд и металлов. Изд. 5. Металлургиздат, 1949.
12. Избранные методы для арбитражных анализов при исследовании руд, металлов и других горнозаводских продуктов. ОНТИ, 1931.
13. Йоу Дж. Г. Фотометрический химический анализ (колориметрия и нефелометрия). Т. I и II. ОНТИ, 1935—1936.
14. Кольтгоф И. М. Объемный анализ. Т. I и II. Госхимтехиздат, 1932.
15. Кольтгоф И. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ. Изд. 3. Госхимиздат, 1948.
16. Кольтгоф И. М., Стенгер В. А. Объемный анализ. Т. I и II. Госхимиздат, 1950—1952.
17. Курс месторождений полезных ископаемых. Под ред. А. Г. Бетехтина и П. М. Татарина. Госгеолиздат, 1946.
18. Назаренко В. А., Полуэктов Н. С. Полумикрохимический анализ минералов и руд. Госхимиздат, 1950.
19. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Изд. 12. Госхимиздат, 1955.
20. Нойес А., Брей В. Качественный анализ редких элементов. ОНТИ, 1936.
21. Остроумов Э. А. Новые методы анализа с применением органических оснований. Госгеолиздат, 1953.
22. Пономарев А. И. Методы химического анализа минералов и горных пород. Т. I и II. Изд. АН СССР, 1951—1955.
23. Попов М. А. Полевые методы химического анализа. Госгеолиздат, 1952.
24. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. ИЛ, 1955.
25. Руководство по химико-аналитическому контролю золотопромышленных процессов. Под ред. А. И. Кропачева. Гипрозолото, 1939.
26. Самуэльсон О. Применение ионного обмена в аналитической химии. ИЛ, 1955.
27. Сауков А. А. Геохимия. Изд. 2. Госгеолиздат, 1951.

28. Сендэл Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, 1949.
 29. Сонгина О. А. Редкие металлы. Изд. 2. Metallurgizdat, 1955.
 30. Тредвелл Ф., Голл В. Курс аналитической химии. Т. 1. Качественный анализ. Госхимиздат, 1946.
 31. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. I—III. Изд. АН СССР, 1939—1944.
 32. Труды Комиссии по аналитической химии. Т. IV—VII. Изд. АН СССР, 1947—1952.
 33. Файтль Ф. Капельный анализ. Госхимтехиздат, 1933.
 31. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. Изд. 2. Metallurgizdat, 1953.
 35. Ферьянчик Ф. А. Методы химического анализа для рудничных и полевых лабораторий цветной металлургии. Metallurgizdat, 1947.
 36. Химические и физико-химические методы анализа минерального сырья. Труды VI совещания работников химико-аналитических лабораторий. Госгеол-издат, 1955.
 37. Schoeller W. R., Powell A. R. The Analysis of Minerals and ores of the rarer Elements. Изд. 2, 1940.
 38. Scott W. Standard Methods of Chemical Analysis. Изд. 4, 1945.
-

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ

В настоящем разделе рассматриваются вопросы, связанные с подготовкой к анализу проб твердых природных образований, поступающих в лабораторию.

Отбор проб природных растворов — вод и рассолов — освещается в разделах, посвященных анализу соответствующих видов минерального сырья.

Вопросы первоначального отбора проб в полевых условиях выходят за рамки настоящего труда и здесь не рассматриваются.

Вес начальных проб полезных ископаемых ($q_{\text{нач}}$) иногда значительно превосходит как минимальный ($q_{\text{мин}}$), так и необходимый ($q_{\text{н.б.}}$) вес пробы.

Физическое состояние начальных проб (крупность, влажность, неравномерность содержания полезных или вредных компонентов и др.) делает невозможным непосредственное определение того или иного параметра без предварительной подготовки пробы (за исключением определения сыпного веса или ситового анализа всей пробы). Поэтому начальные пробы, независимо от их веса и назначения, подвергают операциям обработки или разделки, т. е. операциям подготовки их к анализам или испытаниям.

Так называемые «генеральные» пробы, предназначенные для всесторонних технологических испытаний, после определения сыпного веса должны быть разделаны с выделением проб на влажность и ситовой анализ, на исследование обогатимости, на минералогический, рациональный и химический анализы, на определение удельного веса и т. д.

Рядовые геолого-разведочные пробы с начальным весом в несколько килограммов разделяют обычно до получения конечных проб для химического анализа.

Задача разделки заключается в том, чтобы измельчить пробу, сократить ее вес и в то же время сохранить в конечной пробе содержание контролируемых компонентов, равное содержанию их в начальной пробе.

Вес конечной пробы, направляемой на химический анализ, составляет обычно 20—30 г; 30—100 г оставляют в качестве дубликата пробы.

Для пробирного анализа на благородные металлы требуется до 200 г [1, 2]; дубликат должен составлять 200—350 г.

Конечная крупность частиц проб, подготовленных для химического и пробирного анализов, не должна превышать 0,1 мм.

Одной из основных операций разделки является сокращение проб. Сокращение по существу представляет собой отбор пробы от пробы [3].

При подготовке проб к анализу существенным является выбор формулы сокращения, а также составление качественной и количественной схем разделки.

При разделке проб, так же как и при отборе начальных проб, возможны погрешности. Эти погрешности могут быть случайными и систематическими.

Причинами случайных погрешностей при разделке являются недостаточная степень измельчения и плохое перемешивание проб перед их сокращением.

Причинами систематических погрешностей являются «заражение» проб другими продуктами, неправильная схема сокращения, пережог проб при сушке, отбрасывание недоистертых частиц и т. д.

Наличие случайных погрешностей можно обнаружить с помощью анализа дубликатных проб. При этом, если погрешность разделки пробы не превышает предельно допустимой погрешности последующего анализа, ее можно не принимать во внимание. В противном случае необходимо вскрыть и устранить причины возникновения погрешности.

Систематические погрешности обнаружить практически невозможно. Поэтому в процессе разделки проб должны быть заранее приняты все меры, предупреждающие возникновения этих погрешностей. К числу таких мер относятся: абсолютная чистота рабочих мест, основного и вспомогательного оборудования, инструмента и посуды; раздельная обработка различных проб на определенных местах; точное соблюдение схем и правил разделки проб; закрепление посуды и инструмента (ендовки, ведра, противни, чашки, лопаты, совки, мешалки, клеенки, щетки и др.) за однородными пробами (это закрепление осуществляется путем соответствующих надписей).

В случае если разделку ведет один preparator, последовательность ее должна соответствовать возрастанию содержания контролируемого компонента в пробах. Обязательным условием при этом является мытье рук и очистка спецодежды после разделки каждой пробы.

Начальные и конечные пробы, предназначенные для определения влажности, во избежание потерь влаги должны содержаться в плотно закрытых сосудах и храниться преимущественно в неотапливаемых помещениях.

Разделка проб каменных углей, антрацитов и горючих сланцев производится по ГОСТ 2532—44, ГОСТ 930—50, ГОСТ 6379—52 и ГОСТ 6105—53.

1. МЕТОДИКА И СХЕМЫ РАЗДЕЛКИ ПРОБ

Обработка или разделка проб производится по заранее разработанной схеме. Схема эта составляется в зависимости от начального, промежуточных и конечного весов пробы, ее физической или механической характеристики, цели и способа последующего анализа.

Перед составлением схемы разделки и сокращения пробы необходимо выбрать формулу сокращения. Выбор формулы (или веса пробы в зависимости от крупности кусков) может быть произведен по табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Вес пробы в зависимости от размера наибольших кусков или частиц [8, 12]

Размер наибольших кусков или частиц, мм	Вес пробы, кг				
	весьма равномерные руды		неравномерные и средние руды	весьма неравномерные руды	
	$q=0.06 d^{1.8}$	$q=0.05 d^2$	$q=0.1 d^2$	$q=0.2 d^2$	$q=0.18 d^{2.25}$
20	15	20	40	80	160
10	4	5	10	20	35
8	2,5	3,2	6,4	12,8	20
5	1,2	1,25	2,5	5,0	7
3	0,45	0,45	0,9	1,8	2,5
2	0,2	0,20	0,4	0,8	0,9
1	0,06	0,05	0,1	0,2	0,18
0,5	0,018	0,0125	0,025	0,05	0,04
0,1	0,001	0,0005	0,001	0,002	0,001

В табл. 1 приведены веса проб, вычисленные по формулам типа

$$q = kd^a$$

где q — вес пробы, кг;

k — эмпирический коэффициент;

d — размер максимальных кусков или частиц, мм;

a — показатель степени величины размерности частиц.

Если предварительных данных об опробуемых материалах недостаточно и возникают сомнения в правильности выбора той или иной формулы для сокращения проб, следует экспериментально установить величины k и a в формуле $q = kd^a$ (3, 8, 16).

Основными операциями разделки являются дробление с предварительным или проверочным грохочением, перемешивание и сокращение проб. Комбинации этих операций (рис. 1) выбираются в зависимости от веса начальной пробы и параметров формулы сокращения.

В выбранную формулу сокращения подставляют вес начальной пробы, подлежащей разделке, и размер ее максимального куска. При этом могут быть три случая:

а) левая часть уравнения q больше правой части $k d^a$ более чем в 2 раза, например $q = N k d^a$ (при $N > 2$).

б) левая часть уравнения равна или больше правой части, но не более чем в 2 раза, например $q = N k d^a$ (при $2 > N > 1$).

в) левая часть уравнения меньше правой части, например $q = N k d^a$ (при $N < 1$).

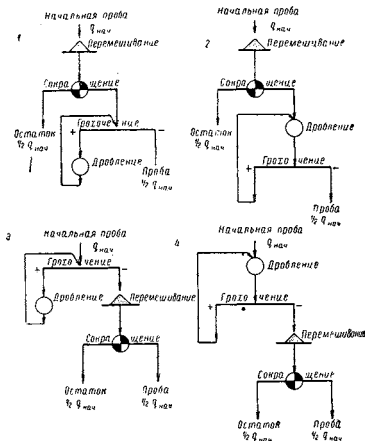


Рис. 1. Основные операции разделки проб

В первом случае разделка пробы начинается с операции перемешивания и сокращения (рис. 1, 1, 2). Во втором случае разделка начинается с дробления (рис. 1, 3, 4).

Третий случай свидетельствует о недостаточном весе начальной пробы. Такая проба должна быть забракована с составлением соответствующего акта.

В единичной операции сокращения проба обычно делится на две равные по весу и качеству части.

Если $q_{\text{нач}}$ больше $q_{\text{мин}}$ в N раз, то

при $N = 1 = 2^0$	число приемов сокращения $m = 0$
$\rightarrow N = 2 = 2^1$	$\rightarrow \rightarrow \rightarrow m = 1$
$\rightarrow N = 4 = 2^2$	$\rightarrow \rightarrow \rightarrow m = 2$
$\rightarrow N = 8 = 2^3$	$\rightarrow \rightarrow \rightarrow m = 3$ и т. д.

Легко заметить, что

$$N = 2^m \quad (1)$$

или

$$\lg N = m \lg 2 \quad (2)$$

откуда

$$m = \frac{\lg N}{\lg 2} \quad (3)$$

или

$$m = 3,32 \lg N \quad (4)$$

Если в результате вычисления по формуле (4) получается дробное или смешанное число, то путем объединения различных частей пробы ее можно сократить в любое не целое число раз, как показано на рис. 2.

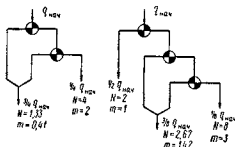


Рис. 2. Приемы сокращения проб

Пример 1. $q_{\text{нач}} = 1$ кг, $q_{\text{мин}} = 750$ г.

Число приемов сокращения по формуле (4)

$$m = 3,32 \lg N = 3,32 \lg \frac{1000}{750} = 3,32 \lg 1,33 = 0,41 \quad (\text{рис. 2, слева})$$

Пример 2. $q_{\text{нач}} = 8$ кг, $q_{\text{мин}} = 3$ кг.

Число приемов сокращения

$$m = 3,32 \lg N = 3,32 \lg \frac{8}{3} = 3,32 \lg 2,67 = 1,42 \quad (\text{рис. 2, справа})$$

После сокращения $q_{\text{нач}}$ до минимального веса $q_{\text{мин}}$ проба подвергается дроблению.

Число приемов сокращения после дробления определяется из следующих условий. Если минимальный вес пробы $q = kd^2$, то вес проб до и после их дробления относятся как квадраты диаметров максимальных кусков

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{d_1^2}{d_2^2} \quad (5)$$

Обозначая отношение весов пробы через N и степень измельчения ее по диаметру максимальных кусков через S , получим

$$S = \frac{d_1}{d_2} = \sqrt{\frac{q_1}{q_2}} = \sqrt{N} \quad (6)$$

Но

$$N = 2^m$$

тогда

$$S = \sqrt{2^m} = 2^{\frac{m}{2}} \quad (7)$$

или

$$\lg S = \frac{m}{2} \lg 2 \quad (8)$$

откуда

$$m = \frac{2 \lg S}{\lg 2} = 6,64 \lg S \quad (9)$$

Из формулы (9) видно, что

при $S = 2$	$m = 2$
» $S = 3$	$m = 3,17$
» $S = 4$	$m = 4$
» $S = 5$	$m = 4,65$
» $S = 8$	$m = 6$ и т. д.

Зависимость числа приемов сокращения пробы m от $N = \frac{q_{\text{нач}}}{q_{\text{кон}}}$ и от степени измельчения $S = \frac{d_1}{d_2}$ при сокращении пробы по формуле $q = kd^2$ графически представлена на рис. 3.

Для упрощения схем разделки проб следует избегать дробных и смешанных чисел приемов сокращения, заменяя их целыми меньшими числами. Например,

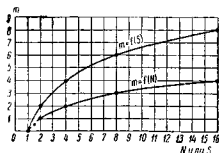


Рис. 3. Зависимость числа приемов сокращения пробы m от $N = \frac{q_{\text{нач}}}{q_{\text{кон}}}$ и от степени измельчения $S = \frac{d_1}{d_2}$

при $m = 0,7$ пробы следует дробить без сокращения; при $m = 1,8$ пробы можно сократить вдвое только 1 раз; при $m = 4,65$ пробы можно сократить вдвое 4 раза и т. д.

При использовании стационарных и механических сократителей проба может быть сокращена за один прием более чем в 2 раза, например в 4, 5, 8, 10 или 16 раз. Очевидно, что применение этих сократителей возможно в тех случаях, когда вес сокращаемой пробы

$$q = Nq_{\text{минт}} \quad (10)$$

На рис. 4 приведена примерная принципиальная схема разделки пробы руды.

Применительно к каждой конкретной пробе составляется развернутая или количественная схема, пример которой для пробы руды, сокращаемой по формуле $q = kd^2$ при $k = 0,1$, приведен на рис. 5.

В последних стадиях сокращения вес конечной пробы определяется не только по формуле сокращения, но и с учетом необходимого веса для того или иного вида анализа. В этих стадиях сокращения вес конечной пробы $q_{\text{конеч.}}$, как правило, больше минимального веса $q_{\text{мн.}}$ для данной крупности ($d_{\text{конеч.}} = 0,1 \text{ мм}$).

Количество и комбинации операций сокращения в развернутых количественных схемах разделки определяются имеющимися средствами для дробления, измельчения и сокращения проб.

При использовании желобчатых или механических сократителей операции перемешивания проб перед их сокращением в ряде случаев не являются обязательными.

II. СПОСОБЫ РАЗДЕЛКИ ПРОБ

1. ПОДСУШКА ПРОБ

Начальные пробы полезных ископаемых всегда содержат воду. Влажность может достигать такой величины, при которой разделка проб становится затруднительной: забиваются дробилки, истиратели, грохоты, сократительные устройства. В этом случае необходима подсушка проб.

В случае разделки больших проб применяется воздушная подсушка. Для этого пробы раскладывают на чистой бетонной, металлической или деревянной площадке слоем толщиной, равной размеру 1—2 максимальных кусков, и время от времени перелопачивают. Продолжительность подсушки зависит от влажности пробы, количества мелочи в ней, температуры окружающего воздуха и интенсивности воздухообмена в помещении, где производится подсушка. Наиболее эффективна подсушка в летнее время на открытых площадках или под навесами.

Подсушка небольших проб (несколько килограммов и меньше) производится на прогитаях или в эндювках, установленных на электрических, угольных или дровяных печах. Во избежание потери серы в пробах сульфидных руд, а также кристаллизационной воды подсушка с подогревом должна производиться при температуре не выше 100°. Для этого противни или эндювки с пробами рекомен-

дуются устанавливать на подставках, не допуская соприкосновения их с раскаленными частями печи.

Подсушка лабораторных проб углей весом 0,5 кг при крупности до 3 мм производится в сушильных шкафах в течение 3 час. (бурые угли — 5 час.) при температуре $50 \pm 5^\circ$ и четырехкратном перемешивании (ГОСТ 6379—52).

2. ДРОБЛЕНИЕ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПРОБ

Дробление и измельчение проб производится с целью последующего сокращения их веса до навески для анализа.

Дробление проб, крупность максимальных кусков которых превышает 25 мм, производится в щековых дробилках или вручную на стальных плитах.

Пробы с крупностью максимальных кусков 10—3 мм измельчаются в валковых дробилках.

Дальнейшее измельчение проб до крупности 0,1 мм производится в дисковых и других истирателях, в мельницах, а также в механизируемых и ручных металлических, фарфоровых или агатовых ступках.

Предварительное или проверочное грохочение проб производится на механических или ручных грохотах и ситах.

При разделке проб с выделением части их для определения влажности следует иметь в виду, что в процессах дробления общая начальная влажность снижается за счет подсушки теплот, выделяемым при дроблении. По данным Таггарта [14] потеря влажности при дроблении проб в летнее время достигает 10%, а в зимнее 7%.

Источником систематических ошибок, возникающих в процессе измельчения проб, является отбрасывание недотертых в истирателе или ступке твердых частиц, не проходящих через контрольное сито. Удаление из проб этих частиц, обычно являющихся зернами пустой породы, приводит к некоторому завышению содержания контролируемых компонентов. Потеря обогащенных тонких шламов в виде пыли ведет к занижению содержания контролируемых компонентов. Измельчение проб железных руд в дисковых истирателях дает «примол» железа в пробе. В этом случае примол определяют путем периодического измельчения параллельных проб в фарфоровой или агатовой ступке и последующего параллельного анализа проб с примолом и без примола.

3. ПЕРЕМЕШИВАНИЕ ПРОБ

При обработке проб применяют следующие способы перемешивания: перелопачивание, способ кольца и конуса, перекачивание и механическое перемешивание.

Способ перелопачивания. Перелопачивание является наиболее простым, но трудоемким способом перемешивания. Этот способ

применим при весе начальных проб в несколько сот килограммов и крупности максимальных кусков до 100 мм.

Перелопачивание осуществляется многократным перебрасыванием пробы лопатами из одной кучи в другую. Наилучшее перемешивание достигается в том случае, если пробщик набирает лопаты из разных мест уменьшаемой кучи, не соблюдая при этом никакой системы.

Перелопачивание должно производиться на чистой бетонной, металлической или деревянной площадке. Перемешивание на земле не допускается.

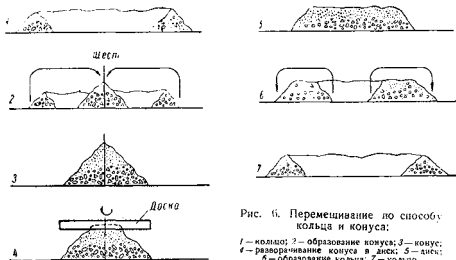


Рис. 6. Перемешивание по способу кольца и конуса:

1 — кольцо; 2 — образование конуса; 3 — конус;
4 — разворачивание конуса в диск; 5 — диск;
6 — образование кольца; 7 — кольцо

Способ кольца и конуса. Способ кольца и конуса (рис. 6) является наиболее распространенным способом ручного перемешивания проб.

Проба раскладывается в кольцо диаметром примерно вдвое большим, чем диаметр конической кучи сокращаемого материала. Затем один или несколько пробщиков с лопатами, продвигаясь по кругу вдоль внешней или внутренней линии кольца, перебрасывают материал из кольца в конус, образуемый в центре кольца. При этом материал из каждой лопаты должен сыпаться точно на вершину конуса. По мере увеличения конуса крупные куски скатываются с вершины к его основанию. Задача состоит в том, чтобы ось конуса не смещалась от вертикали, а крупные куски скатывались равномерно по всей его периферии.

После того как весь материал из кольца переброшен на конус, подметают оставшуюся мелочь и сыпают ее точно на вершину ко-

нуса. Допускается подметание мелочи к основанию конуса равномерно по всей его периферии.

Когда конус образован, его слегка сплющивают нажимом сверху лопатой или широкой доской (куском фанеры), а затем разворачивают в диск с помощью доски, поставленной на ребро и проходящей через центр конуса. Далее лопатами преобразуют диск в кольцо, после чего операция насыпания конуса повторяется снова.

Перемешивание по способу кольца и конуса, в зависимости от неравномерности руды и ее пробы, производится до трех раз.

В отличие от способа перелопачивания, способ кольца и конуса не обеспечивает образования однородной массы материала, насыпанного в конус. Процесс сегрегации при насыпании конуса не ослабляется, а, наоборот, усиливается, но усиление сегрегации производится искусственно: сегрегация сознательно направляется по радиусам — симметрично по отношению к оси конуса.

С целью сохранения вертикального направления оси конуса в процессе его насыпки иногда применяют шест или стержень, устанавливаемый вертикально в центре кольца.

Лучшим способом сохранения вертикальности оси конуса является применение конической воронки на стойках, устанавливаемой в центре кольца. Проба насыпается из кольца в конус через воронку в такой же последовательности, как при насыпании без воронки.

Разновидностью способа кольца и конуса является способ последовательного образования конуса и диска или насыпка ступенчатого конуса.

Насыпка ступенчатого конуса отличается тем, что после насыпания части материала конус сплющивается и разворачивается в диск: на этот диск насыпается новый конус, который также разворачивается в диск меньшего диаметра и т. д., пока весь материал не будет переброшен из кольца в конус.

Перемешивание способом кольца и конуса, так же как и перелопачивание, должно производиться на чистой бетонной, металлической или деревянной площадке.

Вследствие того что при насыпании конуса крупные куски сегрегируются и концентрируются в нижней его части, причем равномерность пробы не увеличивается, а даже уменьшается, перемешивание по этому способу применяется только в сочетании с сокращением по способу квартования, при котором сегрегация в конусе на качество сокращаемой пробы не отражается.

Способ перекатывания. Способ заключается в том, что перемешиваемый материал высыпается на квадратную подстилку из брезента, клеенки или плотной бумаги, затем перемешивается путем приподнимания подстилки за углы; при этом материал перекачивается от одного угла подстилки к другому. Для удовлетворительного перемешивания необходимо не менее 20—30 перекатываний. Во избежание сегрегации крупных частиц в плохо перемешиваемой

середине рекомендуется периодически перемешать материал (с помощью совка или лопатки) из середины на края.

Способ перекатывания применяется для проб весом до 20—25 кг [15] при крупности не более 10 мм.

Механическое перемешивание. Механическое перемешивание производится либо в специальных смесительных устройствах, либо в лабораторных шаровых мельницах. Перемешивание в шаровых мельницах допускается только для химических проб. Пробы для ситового анализа перемешивать в мельницах нельзя.

Размер перемешиваемой пробы определяется емкостью смесительного аппарата.

4. СОКРАЩЕНИЕ ПРОБ

Сокращение проб производится следующими способами: квартованием, квадратованием, с помощью переносных сократителей и с помощью механических сократителей.

Квартование. Квартование (рис. 7) применяют после перемешивания проб по способу кольца и конуса. Развернутую в диск пробу с помощью доски или металлической крестовины делят на четыре квадранта (сектор с центральным углом 90°). Два противоположных квадранта (например I и III), составляющих половину пробы, отбрасывают, а два других объединяют, смешивают по способу кольца и конуса и снова квартуют.

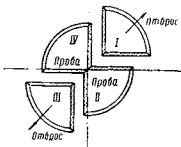


Рис. 7. Квартование пробы

Операцию квартования повторяют до тех пор, пока размер остающейся пробы не достигнет минимального веса $q_{\text{мн}}$.

Ошибки при сокращении проб по способу квартования происходят главным образом за счет неправильного насыпания пробы на конус (ось конуса не выдерживается строго вертикально) и неправильного деления диска на квадранты.

Особенностью метода квартования является возможность сравнительно точного сокращения проб при наличии соответствующей площадки, лопат или совков, щетки и одной-двух досок. Однако ошибки при квартовании могут достигать 8—10%.

Квадратование. Квадратование заключается в том, что перемешанная тем или иным способом проба разравнивается на столе, покрытом линолеумом или клеенкой, и с помощью линейки (или специально изготовленной решетки) делится на квадраты. Затем из квадратов в шахматном или ином порядке отбирается проба. Взя-

тие пробы производится так, чтобы совок или лопатка захватывали всю толщину слоя.

Этот способ сокращения обычно применяется в последних стадиях разделки при отборе конечных проб. Так, при разделке проб железной руды квадратование применяется для проб весом 1—2 кг, измельченных до 1 мм при толщине слоя 1 см и размерах квадратов 5×5 см. При этом проба набирается из каждого квадрата. Этот же способ применяется при отборе навесок для анализа из конечных проб весом 20—50 г, измельченных до 0,1 мм.

Сокращение с помощью переносных сократителей. Способ этот является весьма распространенным. Сокращение с помощью переносных сократителей, так же как способ кольца и конуса с квартованием, включено во многие стандарты по разделке проб.

Как показывает название, этот способ осуществляется с помощью переносных сократителей, конструкции которых рассматриваются ниже.

Наибольшее распространение получили желобчатые сократители (так называемые сократители Джонса), с помощью которых после каждого приема сокращения проба делится на две равные части. С помощью такого сократителя можно осуществить любую схему с дробным или смешанным числом приемов сокращения (рис. 2).

Весьма важным преимуществом способа сокращения с помощью переносных, в частности желобчатых, сократителей является возможность сокращения без предварительного перемешивания проб. При сокращении проб с помощью желобчатых сократителей соблюдается принцип так называемого продольно-параллельного сечения сокращаемой струи.

Точность сокращения проб на желобчатых сократителях достаточно высока. Эта точность тем выше, чем больше число желобков сократителя. Так, например, установлено, что при ширине желобков 5 мм сокращение 10 навесок смеси 65% кварца и 35% пирита крупностью 1,65—1,17 мм дало среднее содержание пирита в сокращенных навесках $35 \pm 0,01\%$; при сокращении той же смеси на сократителе с желобками шириной 10 мм среднее содержание пирита составило $35 \pm 0,21\%$; при желобках шириной 19 мм получено среднее содержание пирита $35 \pm 0,45\%$ [14].

В одной из работ МГРИ [4] показано, что сокращение с помощью желобчатых сократителей дает ошибку в 2—8 раз меньшую, чем сокращение по способу квартования.

Сокращение с помощью механических сократителей. В отличие от переносных сократителей, механические имеют привод от электродвигателя и сокращают пробу по принципу поперечного сечения сокращаемой струи с большим числом отсечек в единицу времени. К таким сократителям относятся, например, секторные вращающиеся сократители.

5. МАРКИРОВКА, ЗАПИСЬ И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Любая проба, поступившая на разделку, должна иметь паспорт, содержащий следующие обязательные сведения:

- 1) наименование пробы,
- 2) место отбора пробы,
- 3) дата и время отбора пробы.

Эти сведения должны быть написаны на таре, в которой доставлена проба, или на бумаге в плотном конверте, вложенном в пробу. Паспорта должны содержать также сведения о способе отбора проб и фамилию пробника.

Все данные о пробах, поступающих на разделку или анализ, заносятся в соответствующие журналы, в которых предусматриваются графы для записи результатов анализа этих проб.

Начальные пробы, направляемые в лаборатории других предприятий, должны быть упакованы либо в плотные ящики (обеспечивающие как сохранность мелочи, содержащейся в пробах, так и невозможность попадания в пробы влаги или посторонних примесей), либо в герметически закрывающиеся железные банки. Упаковка различных проб в одной таре не допускается.

Конечные пробы, направляемые на анализ, а также дубликаты проб упаковывают в плотную гладкую бумагу. Пробы на влажность направляют на анализ только в герметически закрывающихся сосудах.

Сроки хранения дубликатов проб различны. Для некоторых видов полезных ископаемых эти сроки указаны ГОСТ, в других случаях они определяются производственной необходимостью.

Пробы на влажность дубликатов не имеют. Хранение дубликатов проб на сытовой анализ, как правило, не регламентируется (за исключением производства абразивных материалов).

Дубликаты проб различных продуктов должны храниться раздельно.

III. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛКИ ПРОБ

Стальные плиты. Стальные плиты применяют для ручного дробления крупных кусков пробы, не проходящих в приемные отверстия дробилок. Размеры плит от 750×750 до 1500×2000 мм,¹ толщина 30—75 мм. Плита имеет борта высотой 50—200 мм.

Разбивание кусков руды или топлива производится молотками весом 0,5—2 кг, кувалдами весом 3—5 кг или специальными болванками весом до 7 кг.

Дробилки. В зависимости от размера максимальных кусков для дробления проб применяют шкоровые дробилки лабораторного или полупромышленного размера.

¹ Размер 1500×2000 мм указан в ГОСТ 930—50 и ГОСТ 6105—53 для разделки проб топлив.

Для дробления проб угля применяют молотковые дробилки.

Для мелкого дробления проб руды от 10 до 3—1 мм применяют лабораторные дробилки с гладкими валками (валковые дробилки).

Принцип действия и устройство дробилок описаны в специальных курсах по дроблению руд.

Истиратели дисковые. Предназначены для истирания проб крупностью от 3—2 до 0,15 мм (100 меш).

Измельчение проб на истирателе производят в несколько приемов (обычно с контрольным просеиванием на сите с отверстиями 0,15 мм). Остатки неистершихся зерен доизмельчают в стальных, фарфоровых или агатовых ступках.

Мельницы шаровые и стержневые. В ряде случаев пробы крупностью до 5—6 мм (реже до 10 мм) подвергают измельчению в лабораторных шаровых или стержневых мельницах с периодической или непрерывной загрузкой и разгрузкой измельчаемого материала.

В мельницах с периодической загрузкой и разгрузкой пробы измельчают как в сухом виде, так и с водой. В мельницах с непрерывной загрузкой и разгрузкой измельчение ведется с водой. Эти мельницы работают как в открытом, так и в замкнутом цикле с лабораторным речным или спиральным классификатором соответствующего размера.

Емкость применяемых мельниц колеблется от одного до нескольких литров.

Весьма удобны для периодического измельчения проб мельницы с поворотной осью института Механобр.

Для истирания небольших проб вручную применяют металлические, фарфоровые и агатовые ступки различных размеров, а также ступки Абиха и некоторые специальные измельчительные устройства.

Оборудование для грохочения. Как показано на схемах разделки (рис. 1, 4 и 5), дробление и измельчение проб осуществляют с предварительным или поверочным (контрольным) грохочением.

Для грохочения проб применяют ручные и механические сита и грохоты различных конструкций и размеров.

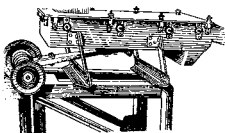


Рис. 8. Лабораторный качающийся грохот

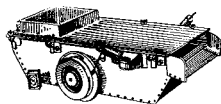


Рис. 9. Лабораторный самоцентрирующийся грохот

Ручное сито, или решето, для рассева по классам 10 мм и выше состоит из прямоугольной деревянной обечайки с натянутой на ней стальной проволочной сеткой (сетку может заменить стальной лист с перфорированными отверстиями). Для рассева по классам менее 10 мм обычно применяют сита с круглыми металлическими обечайками и латунными сетками (стр. 1045).

Из механических грохотов широкое распространение получили лабораторные качающиеся грохоты с эксцентриковым приводом (рис. 8), а также лабораторные самоцентрирующиеся грохоты института Механообр (рис. 9). Эти грохоты имеют набор сменных сит с отверстиями от 20 мм и ниже.

В некоторых случаях (при отсутствии грохотов) для грохочения используют механические встряхиватели различных конструкций (в том числе так называемый «Ротап»), предназначенные для рассева проб при ситовых анализах.

IV. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОКРАЩЕНИЯ ПРОБ

Для сокращения проб по методу квартования в проборазделочной лаборатории (или вне ее) оборудуется ровная горизонтальная бетонная или деревянная площадка размером не менее 2×2 м. Трещины и щели на площадке не допускаются.

Насыпание пробы на конус производится лопатами с боковыми бортами.

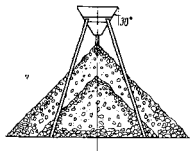


Рис. 10. Воронка для насыпания конуса

Для более точного образования конуса иногда применяется воронка из кровельного железа на трех стойках высотой не менее высоты насыпаемого конуса (рис. 10). Деление сплюсненного конуса на четыре части производится либо доской с заостренной гранью, либо металлической или деревянной крестовиной (рис. 11). Высота крестовины

должна быть примерно равна диаметру максимальных кусков сокращаемой пробы. Иногда такая крестовина заранее кладется на пол и на центр ее насыпается конус.

Желобчатые сократители. Для сокращения сыпучих проб с максимальными частицами до 10 мм наибольшее распространение получили желобчатые сократители из листовой стали (рис. 12). Число желобков (не менее 10) должно быть четным.

Сокращаемый материал из коробки, длина которой должна быть равна суммарной ширине всех желобков, высыпается на сократитель. Четные желобки отводят половину материала на одну сторону, нечетные — на другую. Любая половина пробы может быть

пропущена через сократитель несколько раз (в зависимости от необходимой степени сокращения). Максимальные куски сокращаемого материала должны быть в 2—3 раза меньше ширины желобка.

Желобчатые сократители изготавливаются нескольких размеров с углом наклона дна желобка в 50° (рис. 13 и табл. 2).

Микросократители. Микросократитель представляет собой 12 косых пластинок из латуни или дюралюминия толщиной 2 мм, между

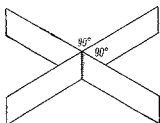


Рис. 11. Крестовина для квартования

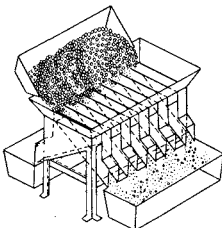


Рис. 12. Устройство желобчатого сократителя

которыми проложены 11 прямоугольных пластинок из жести; последние стянуты пятью болтами между двумя боковыми пластинками.

Работа микросократителя аналогична работе желобчатых сократителей.

Сократительный стол и совок Коломейченко. Сократительный стол, представляющий в плане квадрат с длиной стороны 1 м, обит листовой сталью толщиной 2 мм и имеет в столешнице две прорези размером 400×50 мм, расположенные вдоль двух сторон (левой и передней) на расстоянии 250 мм от краев [10]. Под этими прорезями помещены выдвижные ящики, куда сыплются остатки от сокращения пробы.

Сократительный совок (рис. 14) представляет собой ряд полос из листовой стали, согнутых и укрепленных на деревянной оправе таким образом, что они образуют желобки — сквозные и глухие с одной стороны (через один).

ТАБЛИЦА 2

Размеры желобчатых сократителей

Номер сократителя	Ширина желобка, мм	Число желобков	Габаритные размеры, мм			Вес, кг
			длина	ширина	высота	
5	5	22	196	214	350	2,6
10	10	20	296	214	350	2,7
15	15	20	408	312	460	7,8
20	20	20	508	312	460	9,0
25	25	16	608	312	460	11,0

Проба, подлежащая сокращению, перемещается на столе и с помощью металлической или стеклянной пластины разравни-

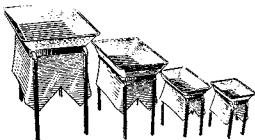


Рис. 13. Набор желобчатых сократителей

вается в плоский диск, равный по высоте примерно половине высоты желобков сократительного совка. После этого через пробу, по

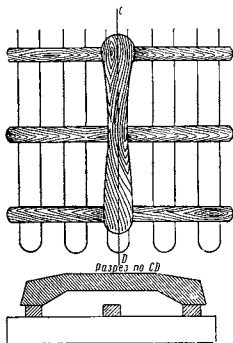


Рис. 14. Сократительный совок Коломейченко

направлению к одной из прорезей в столе, продвигается сократительный совок. Половина пробы остается на столе в виде ряда параллельных полос, а другая половина захватывается глубинами

желобками совка, сгребается в прорезь и попадает в ящик под декой стола. Затем эта операция повторяется под прямым углом к движению совка при первой операции; четверть пробы остается на столе в виде прямоугольных кучек, а четверть сгребается желобками совка в другую прорезь.

Сократительный совок построен по принципу желобчатого сократителя, поэтому точность его не ниже точности последнего.

Весьма важно, чтобы дека сократительного стола была гладкой и ровной, а нижние кромки совка плотно прилегали к деке.

V. ПРОБОРАЗДЕЛОЧНЫЕ МАШИНЫ И УСТАНОВКИ

Для комплексной разделки проб углей Кузнецкий угольный институт и Гипроуглемаш разработали несколько конструкций проборазделочных машин и установок [5].

Институтом Механобр разработана проборазделочная установка, предназначенная для разделки проб рудных и нерудных полезных ископаемых.

Проборазделочная установка института Механобр.¹ Установка представляет собой набор лабораторных дробильно-размольных аппаратов, смонтированных на одном металлическом столе и приводимых в движение от одного двигателя.

На столе смонтированы:

- 1) лабораторная шековая дробилка с размером загрузочной пасти 100×60 мм;
- 2) лабораторная валковая дробилка размером 200×75 мм;
- 3) 2 лабораторных грохота, установленных под дробилками;
- 4) дисковый истиратель с диаметром дисков 175 мм;
- 5) механический встряхиватель с набором сит для рассева проб.

Установка предназначена для разделки сухих проб и доведения их крупности и веса до готовых навесок для химических анализов. Она собрана на болтовых соединениях и в случае необходимости может быть разобрана и перевезена по частям.

Габаритные размеры — $1470 \times 1190 \times 1280$ мм. Потребная установочная мощность — около 4 квт.

Оборудование для обезвоживания проб. Для подсушки влажных начальных проб оборудуются половые печи и плиты с дровяным, каменн-угольным или электрическим подогревом. Размеры печей определяются весом подсушиваемых проб. Над плитой устанавливается пылеуловительный колпак.

Вспомогательное оборудование проборазделочных лабораторий. К вспомогательному оборудованию проборазделочных лабораторий относятся весы с разновесами, столы для разделки проб, плотные

¹ Разработана П. П. Соловьевым и Г. П. Шей [13].

деревянные ящики с ручками, ведра, ендовки и противни, лопаты, совки и шпатели, куски клеенки, плотная бумага для пакетов, щетки и сметки, шкафы для хранения проб, ящики для отходов и мусора, набор слесарного инструмента для мелкого ремонта оборудования.

Лаборатория должна быть оборудована водопроводом, канализацией, силовой и осветительной электрической сетью и вентиляцией.

Для проверки веса больших начальных проб применяют сотенные рычажные весы типа ВСП-500 или ВСП-1.

Для взвешивания проб в процессе их разделки и ситового анализа, а также проб на влажность и др. применяют технические весы типа Т-200, Т-1000 или Т-5.

Столы для разделки проб имеют площадь 0,75—0,8 м² на каждую однотипную пробу. Односторонние столы шириной 0,75—0,8 м устанавливаются вдоль стен лаборатории, двусторонние шириной 1,5—1,6 м — посредине. Столешницы, покрытые листовой сталью толщиной 0,8—1 мм или линолеумом, имеют с трех сторон борта высотой 150—200 мм. Каждая часть стола, предназначенная для однотипных проб, отделяется от другой таким же бортом. В нижней части стола хранятся сократители, ендовки, противни, ступки, шпатели, сметки и прочий вспомогательный инвентарь, закрепленный за однотипными пробами.

Шкафы для хранения дубликатов проб изготавливаются с плотными горизонтальными полками (расстояние между полками 120—150 мм) и устанавливаются в отдельном помещении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ажгирей Г. Д., Брешенков Б. К., Зенков Д. А., Русinov Л. А. Методы поисков и разведки полезных ископаемых. Госгеолиздат, 1950.
2. Барышев Н. В. Методика забойного опробования руды и добытой рудной массы. Изд. горного ВНИТО, 1940.
3. Барышев Н. В., Каллистов П. Л. К вопросу о надежных весах проб золотых руд. Цветные металлы, № 12 (1938).
4. Барышев Н. В., Красников В. И. Экспериментальные данные о точности сокращения делителем Джонса и квартованием. Труды МГРИ, 2 (1936).
5. Бодякин И. Л. Механизация отбора и разделки проб угля. Углетехиздат, 1952.
6. Глазковский В. А. Техническое опробование месторождений полезных ископаемых. Госгеолиздат, 1952.
7. Долино-Добровольский В. В., Клименко Ю. В. Рациональный анализ руд. Металлургиздат, 1947.
8. Каллистов П. Л. Методы экспериментального определения рациональных схем обработки проб. Советская геология, № 10 (1938).
9. Кумпан С. В., Гусев В. П., Домарев В. С., Погребичкий Е. О. Курс разведочного дела. ОНТИ, 1932.
10. Лубяных И. И. Геологическая служба на Коунрадском руднике. Горный журнал, № 5 (1947).
11. Плаксии И. Н. Опробование и пробирный анализ. Metallurgizdat, 1947.

12. Пожарицкий К. Л. Опробование месторождений цветных металлов и золота. Металлургиздат, 1947.
 13. Соловьев П. П. Опробовательско-обоганительная установка для геолого-разведочных партий Разведка недр. № 12 (1938).
 14. Таггарт. Справочник по обогащению полезных ископаемых. Т. IV. Металлургиздат, 1950.
 15. Хан Г. А. Опробование и контроль на обоганительных фабриках. Металлургиздат, 1951.
 16. Хан Г. А., Анфимова Е. А. Опробование сырья и продуктов промышленности. Госхимиздат, 1953.
-

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО И ОБЪЕМНОГО ВЕСОВ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Удельный вес есть отношение веса вещества к весу равного объема другого вещества, принятого за стандарт. Обычно удельный вес твердого тела характеризуется отношением веса тела к весу равного ему объема дистиллированной воды при 4°; в этом случае он численно равен значению плотности, характеризуемой отношением веса (точнее — массы) тела к его объему.

Так как твердые тела обладают различной пористостью, то при определении отношения веса тела к его объему последний относят или только к объему твердой части тела, исключая объем пор, или к общему объему тела, т. е. к объему его твердой части плюс объем пор. В первом случае получают так называемый *истинный удельный вес*, который иногда называют также *минералогическим удельным весом* (d). Во втором случае получают так называемый *кажущийся удельный вес*, который называют также *объемным весом* (γ).

Следует отметить, что вес единицы объема нецементированных сыпучих материалов, например песков, характеризуется *насыпным весом*, в котором объем тела складывается из объема твердых частиц, объема промежутков между ними и объема пор, присущих отдельным частицам.

1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ВЕСА

В настоящее время известно много различных методов определения удельного веса, которые можно подразделить на следующие основные группы:

1. Вес и объем тела определяются непосредственно. Для этого из исследуемого материала изготавливают образец определенной геометрической формы, например куб, объем которого устанавливают измерением, а вес — взвешиванием.

2. Вес тела определяется непосредственно, а объем измеряется объемом жидкости, вытесненной при погружении в нее исследуемого тела. Определение объема вытесненной жидкости производят на специальных приборах — волюмометрах.

3. Вес тела определяется непосредственно, а объем — по весу жидкости, вытесненной при погружении в нее исследуемого тела. При этом вытесненная жидкость стекает по специальной отводной

трубке, собирается и взвешивается. Частное от деления веса вытесненной жидкости на ее удельный вес даст ее объем, равный объему исследуемого твердого тела.

4. Вес тела определяется непосредственно, а объем — посредством газовых поризметров. Метод применяют при определении удельного веса пористых твердых тел.

5. Метод гидростатического взвешивания. Вес тела определяется взвешиванием на воздухе, а объем тела — потерей его веса при погружении в жидкость, деленной на удельный вес этой жидкости.

6. Пикнометрический метод. Определение производят в специальных сосудах — пикнометрах, изготовляемых из кварца или стекла.

7. Метод уравнивания плотностей. Определение заключается в подборе такого состава смеси двух легко смешивающихся жидкостей, когда исследуемое тело в ней не тонет и не всплывает, т. е. когда их удельные веса равны.

Мы не останавливаемся на некоторых редко применяемых специальных методах определения удельных весов, отсылая интересующихся к специальной литературе.

Ниже приводятся методы определения удельного веса в последовательности, соответствующей их распространенности.

II. ПИКНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИСТИННОГО УДЕЛЬНОГО ВЕСА

1. ОПИСАНИЕ ПИКНОМЕТРОВ

Пикнометрами называются специальные сосуды, изготовленные из стекла или кварца, объем которых может быть быстро и точно определен посредством взвешивания их с водой. Известны пикнометры различной емкости и формы; выбор того или иного объема определяется характером пробы и требуемой точностью определения.

Так, для определения удельного веса горных пород применяют пикнометры типа узкогорлой мерной колбы (рис. 1, а) емкостью 25—50 мл, снабженные меткой на горлышке, до которой их наполняют жидкостью. Для этих же целей, как и для определения удельного веса минералов, применяют пикнометры, в тщательно припильфованной пробке которых устроен капилляр, снабженный меткой для одинакового наполнения пикнометров жидкостью; если же эта метка отсутствует, то при наполнении пикнометров капилляр заполняется

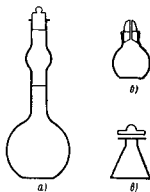


Рис. 1. Типы пикнометров

целиком. Этот тип пикнометра (рис. 1, б) имеет емкость 10—25 мл, а иногда и меньше. В случае небольшой пробы, что часто бывает при определении удельного веса минералов, применяют пикнометры емкостью 1—5 мл (рис. 1, в). Эти пикнометры закрываются точно пришлифованной плоской крышкой.

Наконец, в отдельных случаях применяют микропикнометры емкостью около 0,1 мл, как, например, описанный В. Ф. Сыромятниковым [6], изготовленный из тонкой стеклянной трубки, закрывающейся пришлифованной стеклянной пластинкой. Емкость этого пикнометра всего лишь 0,07 мл.

При работе с наиболее употребительным пикнометром, имеющим стеклянную пришлифованную пробку, снабженную капилляром, важно, чтобы пробка была весьма тщательно припильфована к горлышку пикнометра, т. е. погружалась всегда на одну и ту же глубину, обеспечивая постоянство объема пикнометра. Кроме того, пробка не должна погружаться в пикнометр глубже его горлышка, иначе удаление пузырьков воздуха при заполнении пикнометра жидкостью будет затруднено. Наконец, внизу у пробки желательно иметь конусное отверстие, переходящее вверх в капилляр, для облегчения выхода пузырьков воздуха при наполнении пикнометра жидкостью.

2. ПРОИЗВОДСТВО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Пробу, в зависимости от характера ее, подвергают различной предварительной обработке. Так, для минералов Э. М. Бонштедт-Куплетская [1] рекомендует при дроблении расклев на ситах и отбор для определения наиболее крупной фракции. Подобная операция совершенно недопустима для горных пород, так как, вследствие их неоднородности, она привела бы к избирательному накоплению более прочной составной части.

Проба пород должна раздробляться целиком до прохождения сквозь сито с размером отверстий 0,3—0,5 мм, а для карбонатных пород, имеющих большое количество изолированных пор, — до прохождения сквозь сито частиц крупностью 0,1—0,2 мм. Раздробленный материал, в зависимости от его отношения к нагреванию, либо высушивают в термостате при температуре 105° до постоянного веса, либо промывают спиртом и высушивают при комнатной температуре.

Затем берут тщательно вымытый и высушенный пикнометр, который взвешивают сначала пустым — P , а затем с навеской исследуемой пробы — P_n . Таким образом вес m навески составляет

$$m = P_n - P$$

Навеска должна занимать от $1/10$ до $1/3$ объема пикнометра. Далее в пикнометр приливают такое количество дистиллированной воды, чтобы ею были покрыты зерна исследуемого материала. Затем пикнометр переносят в вакуумный эксикатор и посредством

насоса постепенно создают разрежение (следует внимательно следить, чтобы не было интенсивного вскипания, так как это может вызвать потерю части пробы). Выдерживание в вакууме продолжается 10—20 мин. — в зависимости от величины навески, степени дробления и характера пробы.

В целях ускорения насыщения и устранения резкого вскипания в ряде случаев применяют предварительную откачку воздуха из сухой пробы, после чего проба насыщается водой или другой жидкостью (смотря по характеру пробы). При осторожном и внимательном применении вакуума предварительная откачка воздуха из сухих проб не обязательна.

Часто пробу насыщают водой осторожным кипячением (15—20 мин) или длительным выдерживанием пикнометра с водой и навеской на водяной бане (4—6 час.).

После окончания выдерживания в вакууме в эксикатор впускают воздух, вынимают пикнометр из эксикатора, заполняют до метки свежепрокипяченной дистиллированной водой, переносят к весам и после некоторого стояния для установления температуры взвешивают ($P_{н.в.}$). Затем пикнометр моют, заполняют свежепрокипяченной дистиллированной водой до метки и взвешивают снова при той же температуре (P_n).

При заполнении пикнометров водой необходимо следить, чтобы не было пузырьков воздуха и удалять их в случае появления легким постукиванием по стенкам пикнометра.

3. РАСЧЕТ УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Из полученных данных удельный вес материала рассчитывают по формуле

$$d = \frac{\text{Вес пробы}}{\text{Вес равного объема воды}} = \frac{P_n - P}{(P_n - P) - (P_{н.в.} - P_n)} \quad (1)$$

где d — удельный вес материала;

P — вес пустого пикнометра, г;

P_n — вес пикнометра с навеской, г;

$P_{н.в.}$ — вес пикнометра с водой, г;

$P_{н.в.}$ — вес пикнометра с водой и навеской, г.

Если не требуется особо высокой точности определения удельного веса, например в случае горных пород, руд и других материалов, не являющихся вполне однородными, значение удельного веса, вычисленное по формуле (1), не требует введения каких-либо поправок, учитывающих условия определения (температура и давление). В этом случае при совпадении результатов двух параллельных определений результат может приводиться с двумя знаками после запятой.

Для определения удельного веса материалов, обладающих постоянством физических и химических свойств, как, например,

минералы, требуется введение ряда поправок, из которых укажем две наиболее существенные.

1. Так как плотность воды изменяется с температурой, имея максимальное значение при 4° , то вес воды, полученный при температуре определения t° , необходимо привести к весу равного объема воды при 4° . Для этого надо величину d , полученную по формуле (1), умножить на значение плотности воды при определяемой температуре. Значение плотности воды при разных температурах приводится в соответствующих таблицах [5].

2. Дополнительно необходимо учесть ошибку, обусловленную взвешиванием в воздухе. Поправку на вес воздуха, вытесняемого разномесками, обычно не вносят, так как она влияет лишь на четвертый знак после запятой.

Общая поправка на температуру определения и взвешивание в воздухе вводится посредством формулы

$$d_{\text{испр}} = d(D_{t^{\circ}} - \alpha) + \alpha \quad (2)$$

где $d_{\text{испр}}$ — значение удельного веса после внесения поправки на температуру и взвешивание в воздухе.

d — значение удельного веса, вычисленное по формуле (1);

$D_{t^{\circ}}$ — плотность воды при температуре определения;

α — вес 1 мл воздуха при температуре определения (при комнатной температуре вес 1 мл воздуха равен 0,0012 г).

При записи результатов определения следует указывать, внесены ли поправки, и если внесены, то какие именно. Для этого приняты следующие обозначения. Удельный вес обозначается буквой d , индексом наверху справа — температура определения t° , индексом внизу справа — температура воды и к чему относится определение — к взвешиванию в воздухе или в пустоте (буквами в или п).

Таким образом получаем следующие обозначения:

$d_{\text{в}}^{t^{\circ}}$ — в определение не внесено никаких поправок;

$d_{4_{\text{в}}}^{t^{\circ}}$ — определение относится к воде при температуре 4° ;

$d_{4_{\text{п}}}^{t^{\circ}}$ — определение относится к воде при температуре 4° и сделан пересчет на безвоздушное пространство.

В соответствии с указанными обозначениями формулу (2) следует написать, например, таким образом

$$d_{4_{\text{п}}}^{t^{\circ}} = d_{\text{в}}^{t^{\circ}}(D_{t^{\circ}} - \alpha) + \alpha$$

Внесение указанных поправок позволяет приводить значение удельного веса с тремя знаками после запятой, если результаты параллельных определений совпадают (т. е. если точность методики является для этого достаточной).

Примечание. Поправка на изменение объема стеклянного пикнометра не вводится, так как взвешивание пикнометра с водой и пикнометра, заполненного навеской и водой, производится при одинаковой температуре.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА С ПРИМЕНЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

В ряде случаев определение истинного удельного веса пикнометрическим методом нельзя производить в воде вследствие растворения материала, химического воздействия воды, явления набухания или же плохой смачиваемости.

В этих случаях применяют различные органические жидкости: спирт, толуол, ксилол, четыреххлористый углерод, керосин и др. Методика определения аналогична методике определения с водой. Следует, однако, учитывать большую летучесть органических жидкостей и более значительное изменение удельного веса органических жидкостей с изменением температуры. Поэтому требуется внимательно следить за уровнем жидкости в капилляре перед взвешиванием, а также точно фиксировать температуру определения.

Расчет удельного веса производят по формуле

$$d = \frac{m D_{\pi}}{P_1 - m - P_2} \quad (3)$$

где d — удельный вес материала;

D_{π} — удельный вес примененной органической жидкости при данной температуре.

P_1 — вес пикнометра с жидкостью, г;

m — навеска пробы, г;

P_2 — вес пикнометра с навеской и жидкостью, г.

Удельный вес органической жидкости целесообразно всегда определять не полагаясь на табличные данные, так как она может быть недостаточно чистой, а такие жидкости, как керосин, кроме того, не имеют постоянного удельного веса.

III. МЕТОД ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗВЕШИВАНИЯ

Метод гидростатического взвешивания может применяться при определении как истинного удельного веса, так и кажущегося удельного веса (объемного веса). В первом случае определяется объем твердой части материала, т. е. исключается объем пор, а во втором — его видимый (общий) объем, т. е. объем твердой части плюс объем пор.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОГО УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Метод часто применяют для определения удельного веса минералов, которые берутся либо в виде небольших кусков или отдельных зерен, либо в виде порошка. Необходимо указать, что определение истинного удельного веса даже в небольших кусках проб может дать правильные результаты лишь для материалов, все поры которых сообщаются и могут быть заполнены нацело насыщающей жидкостью, или же для плотных материалов, лишенных пор, с практически равными значениями удельного и объемного весов. Для материалов, имеющих также и изолированные поры (например у карбонатов до 50%), применять описываемый ниже метод определения удельного веса не следует.

Ввиду того что определения удельного и объемного весов гидростатическим методом очень сходны, во избежание путаницы следует обратить внимание на следующее обстоятельство.

В определении удельного веса искомый объем тела находят посредством вычитания из веса сухого тела, взвешенного в воздухе, веса этого тела, полностью насыщенного жидкостью и взвешенного в этой же жидкости. Отсюда, после деления полученной разности на удельный вес жидкости, мы получаем объем твердой части тела, т. е. ту величину, которая необходима для определения именно удельного веса. При определении объемного веса искомый полный объем тела находят либо как разность веса тела, насыщенного жидкостью (в этом случае насыщение изолированных пор не обязательно), взвешенного в воздухе, и веса этого тела, насыщенного жидкостью, взвешенного в этой же жидкости, либо как разность веса сухого тела, покрытого защитной пленкой (объем пленки учитывается особо), взвешенного в воздухе, и веса этого же сухого тела, покрытого защитной пленкой, взвешенного в воде. В обоих случаях определения объемного веса находят общий объем тела, т. е. объем его твердой части плюс объем пор, следовательно ту величину, которая необходима для определения объемного веса.

После сделанных замечаний переходим к описанию методики определения истинного удельного веса.

Для производства определения материал просушивают так же, как и при определении пикнометрическим методом. При определении удельного веса минералов обычно предпочитают пользоваться органическими жидкостями, так как они лучше смачивают минералы.

Обычно материал помещают в сосуд, представляющий небольшой стаканчик или пробирку с отверстиями для проволочки, с помощью которой его подвешивают к крюку весов. Для определения используют либо специальные одноплечные весы, либо обычные аналитические весы; в последнем случае к левой чашке приставляют «скамейку», не препятствующую свободному качанию весов, на которую устанавливают стакан с жидкостью. Сначала взвешивают

вымывтый и высушенный пустой сосуд в воздухе (P_1), прикрепив его к крюку левой чашки весов. Затем сосуд взвешивают в воздухе вместе с навеской исследуемого материала (P_2). Таким образом, вес исследуемого материала в воздухе $P = P_2 - P_1$.

Затем в сосуд, содержащий исследуемый материал, приливают насыщающую жидкость и переносят его в вакуумный эксикатор. Отсасывание воздуха продолжают в течение 15—20 мин., после чего доливают жидкостью, ставят на известное время у весов для уравнивания температуры и взвешивают, погружая сосуд в стакан с той же жидкостью (P_3). Затем освобождают сосуд от содержимого, споласкивают и взвешивают пустой сосуд в том же стакане с жидкостью при одинаковой глубине погружения (P_4). Вес материала, насыщенного жидкостью, при его погружении в последнюю равен

$$p = P_3 - P_4.$$

Удельный вес вычисляют по формуле

$$d = \frac{PD_K}{P - p} \quad (4)$$

где d — удельный вес материала;

P — вес сухого материала на воздухе, г;

p — вес материала, насыщенного жидкостью при погружении в жидкость, г;

D_K — удельный вес жидкости при данной температуре.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЖУЩЕГОСЯ УДЕЛЬНОГО ВЕСА (ОБЪЕМНЫЙ ВЕС)

Определение объемного веса методом гидростатического взвешивания в зависимости от характера проб может выполняться различно. Для слабо сцементированных, грубопористых образцов определение необходимо производить с предварительным парафинированием в целях изоляции их пор от жидкости и предохранения от разрушения. Плотные или же тонкопористые, не размокающие в воде образцы могут и не подвергаться предварительному парафинированию.

Определение без предварительного парафинирования

Кусок материала раскалывают на две части и определение ведут в двух параллельных пробах. Куски породы высушивают до постоянного веса (обычно нагреванием в сушильном шкафу при 105°) и после охлаждения взвешивают на воздухе (P_1). Для кусков, весящих более 20 г, достаточно взвешивание с точностью до 0,01 г. Затем образцы постепенно погружают в воду, в которой их выдерживают около суток.

Предварительное насыщение водой необходимо здесь для точного определения общего объема образца, чтобы избежать

впитывания им воды во время взвешивания в воде. Далее каждый образец извлекают из воды, поверхность его осушают от избытка воды фильтровальной бумагой или же многократным перекладыванием на стекле (пока образец не перестанет оставлять на нем «кляксы») и взвешивают (P_2). После этого образец на тонкой проволочке подвешивают к крюку левой чашки весов и взвешивают погруженным в стакан с водой (P_3). Стакан устанавливают на специальной «скамейке», не препятствующей нормальному качанию весов. При взвешивании необходимо следить, чтобы к образцу не прилипали пузырьки воздуха, которые в случае их появления следует удалять осторожным прикосновением кисточки.

Затем образец снимают с проволочки и последняя взвешивается без образца (P_4) в воде на той же глубине, что и при взвешивании с образцом. Объемный вес γ рассчитывают по формуле

$$\gamma = \frac{P_1 D_{H,0}}{P_2 - (P_3 - P_4)} \quad (5)$$

где $D_{H,0}$ — плотность воды при температуре определения, а остальные обозначения указаны в тексте.

Для любой другой жидкости

$$\gamma = \frac{P_1 D_{ж}}{P_2 - (P_3 - P_4)} \quad (6)$$

где $D_{ж}$ — удельный вес взятой жидкости при температуре опыта.

Определение с предварительным парафинированием

Образец исследуемой породы, после его высушивания до постоянного веса, слегка обтачивают для устранения неровностей поверхности, очищают кисточкой от мелочи и взвешивают (P_1). Затем кусочек породы, который держат двумя пальцами, погружают сначала одной половиной, а после 2—3-минутного остывания — другой половиной в расплавленный парафин. Чтобы предупредить проникновение парафина в поры породы, надо нагревать парафин лишь немного выше температуры его плавления и погружать в него образец не более чем на 2—3 сек. После парафинирования поверхность образца осматривают через лупу, чтобы выявить дефекты парафинирования (пузырьки воздуха, трещинки), и устраняют их прикосновением горячей проволоки. После парафинирования образец взвешивают (P_2). Затем парафинированный образец на тонкой проволочке подвешивают к крюку левой чашки весов и погружают в стакан с дистиллированной водой, устанавливаемый как описано выше. Вычтя из полученного веса вес тонкой проволочки, которую для этой цели взвешивают после извлечения из вес образца при аналогичном погружении в воду, получают вес образца, покрытого парафином, взвешенного в воде (P_3).

Примечания. 1. Необходимо, как и во всех случаях гидростатического взвешивания, чтобы образец был полностью погружен в воду, не касаясь стенок стакана и не имел прилипших пузырьков воздуха.

2. В целях контроля образец извлекают из воды, осторожно осушают фильтровальной бумагой и взвешивают повторно. Этот вес должен совпадать с весом P_2 . Если он незначительно больше P_2 , то это означает, что вода проникла в образец вследствие несовершенного парафинирования и необходимо внести поправку, соответственно увеличив вес P_2 .

Из полученных данных объемный вес γ материала рассчитывают по формуле

$$\gamma = \frac{P_1}{\frac{(P_2 - P_3)}{D_{H_2O}} - \frac{(P_2 - P_1)}{d_{\text{пар}}}} \quad (7)$$

где $d_{\text{пар}}$ — удельный вес парафина, который приближенно равен 0,93.

Удельный вес парафина может быть определен методом уравнивания плотностей, причем предварительно парафин необходимо расплавить и дать ему застыть. Определение ведут следующим образом. В цилиндр весов Вестфalia-Мора кладут кусочек парафина, наливают 5% водный раствор этилового спирта, в котором парафин тонет, и добавляют 75% водный раствор этилового спирта до тех пор, пока парафин не окажется во взвешенном состоянии. Затем определяют удельный вес полученного раствора, который равен удельному весу парафина.

Следует упомянуть о денситометре Самсонова, который представляет собой особую конструкцию весов, снабженную шкалой, непосредственно градуированной на значения объемного веса. Пользование этим прибором позволяет избежать всяких пересчетов и быстро и сравнительно точно (для небольших значений γ) получить значения объемного веса. Указанный прибор, выпускаемый заводом «Геологоразведка» в Ленинграде, снабжен детальной инструкцией по его применению и используется в настоящее время главным образом для определения объемного веса в полевых условиях.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНОГО ВЕСА ПОСРЕДСТВОМ ОБЪЕМОМЕТРОВ (ВОЛЮМОМЕТРОВ)

С помощью объемометров объем исследуемых твердых тел определяется посредством измерения объема вытесняемой ими жидкости при погружении их в последнюю. Имеются различные конструкции объемометров, в которых используются разные жидкости — вода, органические жидкости, ртуть.

Во ВСЕГЕИ с успехом применяется объемометр, предложенный В. Ф. Журавлевым [2], служащий для быстрого определения объемного веса. Общий вид прибора изображен на рис. 2.

Штатив 1 закреплен на треноге 2, снабженной тремя уравнивающими винтами 3, позволяющими установить его строго

вертикально. На штативе с помощью специального держателя укреплен столик 4. Внутри штатива находится цилиндр 5, на котором нанесены деления ценой в 1 мм. Цилиндр движется вверх или вниз посредством кремальеры 6. Штатив 1 снабжен конусом, позволяющим регистрировать перемещение цилиндра 5 вверх или вниз с точностью до 0,1 мм. К верхней части цилиндра 5 приделан горизонтальный держатель 7, к которому прикреплена стеклянная трубка 8, оканчивающаяся внизу острием. Строго вертикальное движение трубки обеспечивает держатель 9, прикрепленный к штативу. На столик 4 устанавливают стеклянный цилиндр 10, имеющий строго постоянный внутренний диаметр на различной высоте.

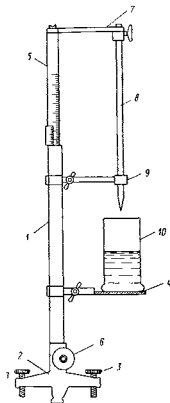


Рис. 2. Объеммер В. Ф. Журавлева

цилиндре 10. Отмечают второе показание h_2 на шкале с помощью конуса. Искомый объем образца V равен

$$V = S(h_2 - h_1) \quad (8)$$

где S — площадь поперечного сечения цилиндра 10.

Искомый объемный вес γ равен

$$\gamma = \frac{P}{V} = \frac{P}{S(h_2 - h_1)} \quad (9)$$

В случае образцов, размокающих в воде или имеющих крупные поры, из которых вода легко вытекает, производят предварительное

парафинирование образца, как это описано для гидростатического взвешивания. В этом случае сначала взвешивают высушенный образец до парафинирования (P_1), а затем после парафинирования (P_2). Далее все операции производят как в случае без парафинирования. Объемный вес γ рассчитывают в этом случае по формуле

$$\gamma = \frac{P_1}{S(h_2 - h_1) - \frac{(P_2 - P_1)}{d_{\text{па}}}} \quad (10)$$

Описанная методика очень удобна для быстрого и достаточно точного определения объемного веса горных пород, руд и различных искусственных материалов.

V. МЕТОД УРАВНИВАНИЯ ПЛОТНОСТЕЙ

При определении методом уравнивания плотностей берутся две легко смешивающиеся жидкости, одна из которых тяжелее, а другая легче исследуемого материала. Задача сводится к составлению смеси, в которой проба материала не тонет и не всплывает кверху. Удельный вес смеси равен удельному весу пробы исследуемого материала.

Достоинством метода является возможность определения удельного веса для очень малых количеств материала.

Детали методики и набор необходимых жидкостей приводятся в специальных руководствах [1].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бонштедт-Куплетская Э. М. Определение удельного веса минералов. Изд. АН СССР 1951
- 2 Журавлев В. Ф. Ж. прикл. хим., 7, № 1—2, 263 (1934)
- 3 Кей Д., Лэби Т. Справочник физика-экспериментатора ИЛ, 1949, стр. 63
- 4 Петров И. И. Способы определения удельного веса пород и руд. Геол. изд., 1931
- 5 Справочник химика Т. I. Госхимиздат, 1951, стр. 619
- 6 Сыромятников Ф. В. Минеральное сырье, № 6, 905 (1930).

ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ

По характеру связи между водой и другими компонентами минералов различают три типа воды: конституционную, кристаллизационную и адсорбированную.

Конституционная вода входит в кристаллическую решетку минерала и наиболее прочно связана и удаляется лишь при нагревании до 300—1300° (в зависимости от природы минерала). Потеря конституционной воды данным минералом происходит в строго определенном, обычно узком интервале температур.

Кристаллизационная вода минералов-кристаллогидратов значительно менее прочно связана и удаляется при нагревании минерала до относительно невысоких (обычно ниже 300°) температур. Когда существует несколько кристаллогидратов данного соединения, формулы которых различаются числом молекул кристаллизационной воды, кривая потери воды в координатах температура — процент удаляющейся воды может иметь ступенчатый характер.

К кристаллизационному типу относят и цеолитную воду, выделяющуюся по мере повышения температуры постепенно, плавно, в широком температурном интервале. Потеря воды цеолитом — процесс обратимый.

Адсорбированная вода образует микропленку на поверхности и порах минерала (породы). При нагревании адсорбированная вода удаляется большей частью до 110°. К адсорбированной воде относится гигроскопическая вода (часто называемая «влажностью»), а также вода, захваченная кристаллом в процессе его образования. Удаление такой воды нередко требует нагревания до более высокой температуры.

При прокаливании минерала или породы удаляется вся вода. Определение общего содержания воды косвенным методом — взвешиванием остатка после прокалывания навески (потери при прокалывании) — может дать точные результаты лишь в немногих случаях. Часто проба содержит компоненты, удаляемые прокалыванием (CO_2 , F, Cl, S и др.). Кроме того, при прокалывании меняется степень окисления многих элементов (Fe, Mn). Поэтому при точном анализе правильнее определять воду прямым путем — непосредственным взвешиванием выделившейся воды при прокалывании пробы.

Взвешивание воды может производиться как непосредственно, без поглотителей (метод Пенфильда), так и с поглощением ее раз-

личными веществами (перхлоратом магния, серной кислотой, хлоридом кальция и др.).

Для минералов, отдающих воду при температурах выше 1000° (слюды), возможны ошибки за счет окисления некоторых элементов кислородом воды. В этом случае результаты для воды будут понижены.

Для понижения температуры выделения воды и одновременного связывания летучих компонентов пользуются сплавлением породы с различными плавнями: вольфрамом натрия и бихроматом калия.

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ МЕТОДОМ ПЕНФИЛЬДА

Метод Пенфильда — очень быстрый и дает хорошие результаты для минералов, не содержащих летучих компонентов и отдающих воду при не слишком высокой температуре.

Ход анализа. Навеску породы 0,5—2 г вносят при помощи капиллярной воронки 4 в трубку Пенфильда (рис. 1). Последняя изготовляется из тугоплавкого стекла. Запаянный конец трубки расширен в форме шарика; кроме того трубка имеет одно или два расширения в середине для предохранения от обратного стекания конденсирующейся воды. От испарения воды через открытый конец трубки защищает вытянутая в капилляр стеклянная трубочка 5, присоединяемая с помощью резиновой трубки к трубке Пенфильда. Трубку держат в горизонтальном положении и нагревают шарик с навеской на горелке до полного выделения воды. Затем отплавляют шарик с навеской, охлаждают трубку и взвешивают. Продуванием воздуха удаляют воду из трубки и вновь взвешивают ее. По разности весов трубки до и после высушивания вычисляют процентное содержание воды.

Перед уплотрением трубку тщательно высушивают пропуская ток сухого воздуха.

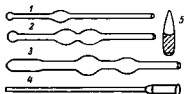


Рис. 1. Трубки Пенфильда.

1, 2, 3 — различные формы трубок; 4 — капиллярная воронка; 5 — стеклянная трубочка с резиновой Smyчкой

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ СПЛАВЛЕНИЕМ НАВЕСКИ С ВОЛЬФРАМАТОМ НАТРИЯ

Вольфрамат натрия (т. пл. 696°) предложен в качестве плавня еще в 1913 г. С. Куширян [4] для определения воды в сульфатах, содержащих кристаллизационную воду. Позже К. И. Висконт и Н. П. Алимарин [1] применяли вольфрамат натрия для определения воды в слюдах методом Пенфильда. В лаборатории ВСЕГЕИ

применяется сплавление навески с вольфрамом натрия в трубке с поглощением воды серной кислотой.

Ход анализа. Для определения воды в минералах и породах, трудно отдающих воду и содержащих летучие вещества (Cl, F, S и др.), снаряжают прибор (рис. 2) следующим образом. Толстостенную трубку 1 из тугоплавкого стекла (или кварца) длиной 20—

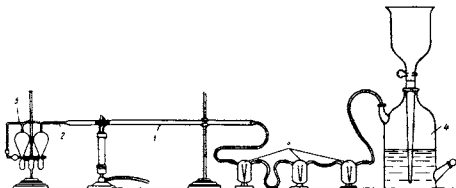


Рис. 2. Прибор для прямого определения воды

30 см оттягивают с одного конца так, чтобы получился толстостенный капилляр 2. Другой конец трубки закрывают каучуковой пробкой с проходящей через нее стеклянной трубкой; через систему осушительных склянок 3 пропускают из газометра 4 ток сухого воздуха. В оттянутый конец предварительно высушенной трубки 1 вкладывают кусочек платиновой сетки с гранулированной окисью свинца для поглощения галондов и серы; на некотором расстоянии от него помещают комочек губчатой платины для окисления водорода.

В прокаленную и взвешенную платиновую лодочку вносят навеску минерала и несколько кристалликов хлората калия, засыпают вольфрамом натрия и сейчас же помещают лодочку в трубку 1 через ее открытый конец. Трубку 1 при помощи каучуковой трубки соединяют с калиаппаратом 5, заряженным серной кислотой¹ и взвешенным. Трубку 1 закрывают и лодочку осторожно нагревают в токе сухого воздуха до сплавления массы. Оседающую на стенках трубки воду осторожным подогреванием переводят в калиаппарат. Когда бурное выделение воды окончится, нагревание усиливают и продолжают до тех пор, пока не прекратится выделение пузырьков газа.

¹ Серную кислоту предварительно нагревают до выделения паров и охлаждают в эксикаторе.

По привесу калиаппарата судят о количестве выделившейся воды. Применяемые при этом определение окись свинца и вольфрамат натрия предварительно сплавляют, измельчают и сохраняют в стаканчиках с притертыми пробками.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ СПЛАВЛЕНИЕМ НАВЕСКИ С БИХРОМАТОМ КАЛИЯ

При определении воды в рудах, содержащих разлагаемые при нагревании компоненты — сульфиды, некоторые сульфаты, арсениды и т. д., — рекомендуется пользоваться для окисления и связывания выделяющихся продуктов бихроматом калия.¹ Предварительно перекристаллизованный и высушенный бихромат калия берется в трехкратном или пятикратном количестве по отношению к навеске (в зависимости от содержания в ней восстановителей). Навеску породы смешивают с бихроматом и помещают в фарфоровую лодочку. Вставляют последнюю в трубку из тугоплавкого стекла 1 (рис. 2) и выполняют определение воды, как при методе сплавления с вольфраматом натрия.

Этот метод дает хорошие результаты для руд и минералов, легко отдающих воду. Для силикатов с более высокой температурой выделения воды он непригоден, так как температура плавления бихромата калия слишком низка.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ И ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ²

В тех случаях когда навеску, предназначенную для определения воды, желательно сохранить для дальнейшего анализа, можно воспользоваться для определения воды методом элементарного анализа органических веществ. Попутно с водой из той же навески может быть определена двуокись углерода.

Образующиеся при прокаливании навески газы освобождаются от серы и галогенов, проходя через нагретый до 150—200° конец трубки для сжигания, в котором находится двуокись свинца и высокодисперсное металлическое серебро.

Для определения воды и двуокиси углерода из одной навески в лаборатории ВСЕГЕИ применяется следующая установка (рис. 3). Воздух из газометра 1, проходя через регулятор давления 2, несколько склянок Тищенко с серной кислотой 3 и счетчик пузырьков 4, поступает через хлоркальциевую трубку 5 в кварцевую трубку для прокалывания 6. Внутри трубки 6 в конце, обращенном к газо-

¹ Бихромат калия предложен нами [1] в качестве плавления как сильный окислитель с низкой температурой плавления; он расплавляется раньше, чем начинается разложение сульфидов, сульфатов, арсенидов и арсенатов.

² Описание составлено Л. Э. Шараниным

метру, помещается стеклянный пустотелый посеребренный внутри цилиндрок 7 (рис. 4),¹ заполняющий с небольшим зазором весь просвет кварцевой трубки 6. Назначение посеребренного цилиндрика заключается в предохранении каучуковой пробки от действия высокой

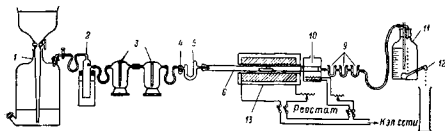


Рис. 3. Прибор для прямого определения воды и двуокси углерода

температуры. Выходной конец трубки 6, находящейся в электрической печи с платиновой обмоткой 13, содержит набивку из двуокси свинца и металлического серебра 8 на участке в 10—12 см (рис. 4). Трубка заканчивается толстостенным капилляром (просвет около 1—1,5 мм), к которому присоединяются трубки 9 для поглощения воды и двуокси углерода (рис. 3).

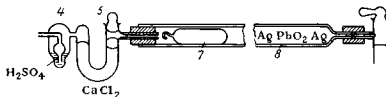


Рис. 4. Разрез через начало и конец трубки для прокаливания

Набивку трубки 6 производят следующим образом: в трубку вставляют свернутый лист бумаги, доходящий почти до ее конца, затем насыпают щепотку прокаленного асбеста, слегка сжимают его стеклянной палочкой, присыпают асбест, импрегнированный серебром (слой около 1 см), тонкий слой чистого прокаленного асбеста и слой гранулированной двуокси свинца (7—8 см), затем снова тонкий слой чистого асбеста, слой серебра с асбестом и, наконец, тонкий слой чистого асбеста.

Выходной конец снаряженной кварцевой трубки 6 помещается в железную коробку 10, нагреваемую до 150—200°. Нужно внима-

¹ Этот цилиндрок можно легко приготовить из тугоплавкой пробирки, выщипав из нее воздух перед запайванием.

тельно следить за тем, чтобы выходной конец трубки не оказался в нагретой части электрической печи, так как это может повлечь за собой сплавление набивки с кварцем и порчу трубки. Толстостенный капилляр, которым оканчивается выходное отверстие кварцевой трубки, — весьма существенная конструктивная деталь: благодаря большой скорости газов, проходящих через капилляр, вода быстро увлекается и поглотителем 9. Входное отверстие поглотительной U-образной трубки 9 должно иметь такой же наружный диаметр, как и капилляр выходного отверстия кварцевой трубки. Диаметр капилляров не должен быть меньше 1 мм.

После поглотителей 9 воздух поступает в аспиратор 11, сконструированный подобно сосуду Мариотта. В нижнем тубусе сосуда 11 с небольшим трением вращается стеклянная трубка 12, поднимая или опуская которую можно весьма точно регулировать скорость прохождения воздуха через прибор. Пузырьки воздуха в аспираторе 11 должны проходить все время, независимо от того, закрыты или открыты краны поглотителей. Давление входящего в прибор воздуха можно точно отрегулировать, поднимая или опуская широкую трубку аспиратора.

Определение воды производят следующим образом. После того как холостым опытом убедились, что все части прибора сухи и поглотители не дают привеса, прибору дают остыть. Присоединив взвешенные поглотители 9, в холодную трубку 6 вдвигают лодочку с навеской, помещают цилиндрок 7 и закрывают трубку каучуковой пробкой. Открывают кран газометра 1 и, закрыв кран последнего поглотителя 9, убеждаются в отсутствии утечки газа. Затем открывают последний кран и регулируют ток воздуха трубкой 12 сосуда 11 с тем, чтобы пузырьки воздуха, проходящие через счетчик 4, можно было отсчитывать. По окончании подготовительной работы выходной конец трубки, помещаемый в коробку 10, нагревают до 150—200° и включают через реостат электрическую печь 13. Если есть основание предполагать в минерале наличие легко выделяемой воды, то печь включать надо с особенной осторожностью.

После того как температура электрической печи доведена до 1100°, выделение воды продолжается не более 1/2 часа. По истечении этого времени печь выключают, поглотители отъединяют и уносят в песочную, а трубку закрывают запасным набором поглотителей.

Примечания. 1. Гранулированную двуокись свинца готовят следующим образом. Продажную PbO_2 размешивают с концентрированной азотной кислотой в густую пасту и выпаривают на водяной бане почти досуха. Затем пасту разрезают платиновым шпателем на кусочки в несколько кубических миллиметров, помещают в стеклянную банку с притертой пробкой, осторожным вращением банки окутывают в парики и после этого высушивают при температуре несколько выше 200°. Перед набивкой в трубку двуокиси свинца необходимо отсечь мелкие куски, чтобы набивка не была слишком плотной.

«Серебряный асбест» готовят приготовлением обыкновенного асбеста для тиглей Гуча азмачным раствором карбоната серебра и последующим прокаливанием при невысокой температуре.

2 Для поглощения воды лучше всего применять перхлорат магния [15]. Более дешевым и доступным реактивом является безводный хлорид кальция. Трубки с хлоридом кальция следует заряжать таким образом, чтобы обращенный к печи конец трубки содержал крупные куски его, переложенные прослойками ваты; остальную часть трубки заполняют мелкозернистым хлоридом кальция, тщательно отсеянным от порошка. Снаряженная таким образом трубка никогда не закупоривается выделяющейся водой и легко перезаряжается.

3 Для поглощения двуокиси углерода применяют аскарит, при его отсутствии — натровую излесь. Сведения о работе с обоими поглотителями приведены в разделе «Силикаты» (стр. 126).

ЛИТЕРАТУРА

1. Висконт К. И., Алимарян И. П. О новом методе определения воды в слюдах. Труды Института прикладной минералогии, вып. 40 (1928).

2. Лазаренко Е. К. Курс минералогии, Киев, 1951.

3. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовского университета, 1949.

4. Kuzigian S. Am Journ Sci., 36, 401 (1913).

ПРЕПАРАТИВНАЯ РАБОТА

Приготовление растворов определенной концентрации, синтез реактивов, испытание их на чистоту, очистка и регенерация — таковы главные задачи препаративной работы.

Нет необходимости доказывать значение препаративной работы для аналитической лаборатории. Недостаточная чистота реактива, неточность титра стандартного раствора — все это искажает результаты анализа и может обесценить работу аналитика. Поэтому следует уделять особое внимание точному выполнению препаративных работ и их четкой документации.

В настоящем разделе рассматриваются основные приемы препаративной работы и методы приготовления растворов и реактивов, наиболее часто применяемых в процессе анализа минерального сырья. Описания способов приготовления реактивов, используемых для единичных аналитических методик, приведены в соответствующих разделах.

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Растворы, приготавливаемые в препаратурской лаборатории, можно разделить на две группы: 1) растворы, концентрация которых может быть установлена приближенно; 2) растворы, концентрация которых должна быть установлена с возможно более высокой точностью.

1. РАСТВОРЫ С ПРИБЛИЖЕННО УСТАНОВЛЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ

Растворы солей и оснований

Для приготовления раствора отweighивают на технических весах рассчитанное количество вещества, помещают навеску в измерительную колбу соответственной емкости и растворяют в воде, приливаемой до уровня метки. Зная величину навески и объем полученного раствора, легко рассчитать его концентрацию.

При приготовлении большого объема раствора (десятки литров) навеску помещают в бутылку и измеряют вливаемую воду большим мерным цилиндром.

Иногда вещество, служащее для приготовления раствора, не полностью растворимо в воде. В таком случае навеску растворяют в относительно небольшом объеме воды, фильтруют и доводят фильтрат водой до определенного объема.

Обычно при этом рассчитывают содержание растворенного вещества в 100 мл раствора и найденное число граммов условно¹ приравнивают к процентному содержанию растворенного вещества. Так, раствор нитрата аммония, содержащий 2 г соли в 100 мл раствора, условно называют 2% раствором.

Если растворенное вещество содержит кристаллизационную воду, навеску рассчитывают так, чтобы в 100 мл раствора содержалось требуемое количество безводной соли. Пусть, например, требуется приготовить 1 л 5% раствора BaCl_2 . По справочнику устанавливаем, что эта соль кристаллизуется с двумя молекулами воды. Подсчитываем молекулярный вес водной ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и безводной (BaCl_2) соли: получаем соответственно 244,3 и 208,29.

Требуемое количество двухводного хлорида бария составит

$$50 \frac{244,3}{208,29} = 58,65 \text{ г}$$

Растворы кислот

Растворы кислот, имеющих постоянный состав (например ледяной уксусной, борной, щавелевой и др.) готовят и рассчитывают так же, как и растворы солей и оснований.

Сложнее обстоит дело с кислотами, которые в практике встречаются лишь в виде водных растворов (соляная, азотная, серная и т. д.).

Концентрацию разбавленных растворов таких кислот принято обозначать четырьмя способами.

1. Концентрация выражается числом граммов кислоты в 100 мл раствора. Например, если в 100 мл раствора HCl содержится 5 г HCl , его называют 5%-ным. Для приготовления такого раствора необходимо знать удельный вес исходной соляной кислоты. Если ее удельный вес равен 1,19, находим по таблицам удельных весов, что в 1 мл такой кислоты содержится 0,44 г HCl . Следовательно, для приготовления 100 мл 5% раствора HCl потребуется $5 : 0,44 = 11,37$ мл конц. HCl и 88,63 мл воды.

2. Концентрация выражается числом миллилитров продажной концентрированной кислоты в 100 мл раствора (% по объему). Так, под 10% (по объему) раствором соляной кислоты понимают раствор, в 100 мл которого заключено 10 мл конц. HCl и 90 мл воды.

3. Концентрация выражается степенью разбавления продажной

¹ Весовая концентрация раствора определяется содержанием растворенного вещества в 100 г раствора. В данном случае не учитывается удельный вес раствора и содержание растворенного вещества в 100 мл раствора лишь условно может быть принято за процентное содержание.

концентрированной кислоты водой. Степень разбавления приводится в форме дроби, в числителе которой указывается объем концентрированной кислоты, а в знаменателе — объем воды, взятой для разбавления данного объема кислоты (например 1 : 1, 1 : 5, 1 : 10).

4. Концентрация выражается величиной удельного веса, что требует вспомогательных таблиц, содержащих данные о зависимости концентрации от удельного веса раствора.

От одной формы выражения концентрации легко перейти к другой. Пусть, например, мы имеем 10% (по объему) раствор HCl. По таблицам удельных весов находим, что в 1 мл продажной соляной кислоты удельного веса 1,19 содержится 0,44 г HCl. Следовательно, в 10 мл концентрированной кислоты содержится 4,4 г HCl. После прибавления 90 мл воды в 100 мл раствора будет содержаться 4,4 г HCl, т. е. весовая концентрация приблизительно равна 4,4% (удельный вес раствора в данном случае не учитывается).

2. РАСТВОРЫ С ТОЧНО УСТАНОВЛЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ

Растворы с точно установленной концентрацией, применяемые в объемном анализе, называются *титрованными*, а растворы, используемые при колориметрических и полярографических определениях, — *стандартными* (эталонными).

Концентрацию титрованных растворов можно выражать величиной титра или величиной нормальности.

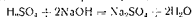
Титром (Т) называется число граммов (обычно тысячные доли грамма и менее) растворенного вещества, заключенное в 1 мл раствора. Часто, в особенности при массовой работе, удобнее бывает выражать титр раствора в граммах не того вещества, которое растворено, а в граммах вещества, определяемого с помощью данного раствора. Например, титр раствора бихромата калия удобно выражать в граммах двувалентного железа, которое способен окислить 1 мл бихромата. Такой «рабочий» титр мы будем называть «титром раствора бихромата калия по железу».

Нормальностью раствора (и или N) называется число грамм-эквивалентов растворенного вещества, заключенное в 1 л раствора.

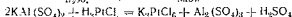
Эквивалентом (Э) называется число весовых частей вещества, равноценное в данной реакции одному атому водорода, половине атома кислорода или одному атому любого одновалентного элемента.

Эквивалентный вес, выраженный в граммах, называется *грамм-эквивалентом*. Величина эквивалента окислителя или восстановителя равна отношению молекулярного веса к числу присоединенных или отданных электронов.

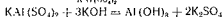
Понесим эти определения некоторыми примерами:



$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 19,01 \quad \mathcal{E}_{\text{NaOH}} = 40,01$$



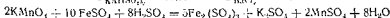
$$\mathcal{E}_{\text{KAl}(\text{SO}_4)_2} = 258,2$$



$$\mathcal{E}_{\text{KAl}(\text{SO}_4)_2} = 86,06$$



$$\mathcal{E}_{\text{KAl}(\text{SO}_4)_2} = 64,55 \quad \mathcal{E}_{\text{BaCl}_2} = 104,14$$



$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = 31,61 \text{ (Mn}^{7+} \text{ присоединяет 5 электронов)}$$

$$\mathcal{E}_{\text{FeSO}_4} = 152,0 \text{ (Fe}^{2+} \text{ отдает 1 электрон)}$$

Зная титр раствора, легко вычислить его нормальность, и наоборот

$$T = \frac{N \vartheta}{1000} \quad N = \frac{T \cdot 1000}{\vartheta}$$

Выражение концентрации растворов через величину нормальности позволяет значительно упростить все расчеты результатов объемно-аналитических определений. При этом следует помнить следующее.

1 Если два раствора реагируют между собой, в момент эквивалентной точки отношение реагирующих объемов обратно пропорционально отношению нормальности

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad \text{или} \quad V_1 N_1 = V_2 N_2$$

2 Вещества реагируют равноэквивалентными количествами

Пусть мы титруем дивалентное железо раствором бихромата калия в момент эквивалентной точки наступил тогда, когда мы израсходовали V мл раствора бихромата калия, имевшего нормальность N . В 1 мл раствора бихромата калия содержится $N/1000$ г-экв его, а в V мл — $VN/1000$ г-экв. Следовательно, столько же грамм-эквивалентов железа находилось в анализируемом растворе.

Для определения количества дивалентного железа в анализируемом объеме A достаточно умножить найденное число грамм-эквивалентов на величину эквивалентного веса железа, равную в данной реакции 55,8

$$A = \frac{VN \cdot 55,8}{1000}$$

3 Если известен титр раствора по определяемому веществу (например титр KMnO_4 по железу), а требуется найти титр того же раствора по другому веществу x , которое может быть оттитровано с помощью данного раствора, достаточно воспользоваться формулой

$$\frac{T_{\text{KMnO}_4}}{x} = \frac{T_{\text{KMnO}_4}}{\text{Fe}} \cdot \frac{\vartheta_x}{\vartheta_{\text{Fe}}}$$

где ϑ_x — эквивалент определяемого вещества;

ϑ_{Fe} — эквивалент железа.

Растворы для определений, основанных на реакциях нейтрализации

Приготовление титрованных растворов кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4). Прежде всего готовят раствор, приблизительно отвечающий заданной концентрации кислоты. Для этого рассчитывают количество продажной концентрированной кислоты, необходимое для получения заданного объема разбавленного раствора.

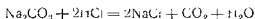
Пусть требуется приготовить 3 л 0,1 н. раствора HCl , эквивалент которой равен 35,47. Для этого нужно 0,3 г-экв или 10,64 г HCl . По таблицам удельных весов находим, что в 1 мл HCl уд. веса 1,19 содержится 0,443 г HCl . Отсюда объем кислоты, требуемый для приготовления 3 л 0,1 н. раствора, равен $\frac{10,64}{0,443} = 24,02$ мл.

Рассчитанный объем кислоты (рекомендуется брать небольшой избыток) вводят в бутылку, прибавляют 2976 мл воды, тщательно перемешивают и устанавливают титр раствора.

В качестве исходного вещества для установления титра кислоты чаще всего пользуются чистой содой,¹ прокаленной в платиновой чашке при 300—350°.

Навеску соды рассчитывают так, чтобы на титрование ее пошло не более 50 и не менее 10 мл раствора кислоты; чем больше заданная нормальность раствора кислоты, тем больше берется навеска соды. Практически чаще всего готовят 0,1 или 0,2 н. раствор HCl, для чего пользуются навеской соды 0,15—0,2 г. Навеску в небольшой конической колбе растворяют в 25 мл воды, прибавляют несколько капель метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты до установления переходной окраски. Далее раствор кипятят в течение 1—2 мин. для удаления углекислого газа, охлаждают и дотитровывают, если нужно, раствором кислоты.²

Расчет производят следующим образом. Из реакции



следует, что эквивалент соды равен $1/2$ ее молекулярного веса, т. е. 53. Частное от деления навески соды a на 53 представляет собой число грамм-эквивалентов соды, нейтрализованной V мл кислоты, имеющей нормальность N . Число затраченных грамм-эквивалентов кислоты равно $VN/1000$. В момент эквивалентной точки

$$\frac{a}{53} = \frac{NV}{1000}$$

откуда

$$N = \frac{1000 a}{53 V}$$

Нормальность раствора кислоты вычисляется по данным нескольких (не менее 3) параллельных опытов.

Приготовление титрованных растворов щелочи. Растворы едкого натра и едкого кали. Отвешивают навеску твердого едкого натра или кали, рассчитанную так, чтобы после ее растворения в заданном объеме воды получился раствор, концентрация которого была бы процентов на 10 больше требуемой. После растворения навески в свеженеокисляющей воде прибавляют 50—80 мл насыщенного раствора известковой воды на каждый литр раствора щелочи. Раствору дают стоять около часа, время от времени

¹ Пользуются также бурой, оксалатом натрия, карбонатом кальция и т. д. [14].

² Колетгоф [14] рекомендует сперва титровать навеску соды с фенолфталеином до обесцвечивания раствора, затем вводить несколько капель раствора бромкрезолового зеленого и продолжать титрование до начала перехода синей окраски в зеленую. Далее следует кипятить раствор в течение 1—2 мин. для удаления углекислого газа, причем окраска переходит сначала в синюю, а потом в фиолетовую. Но охлажденный раствор снова титруют до зеленой окраски. Этот способ следует предпочесть при наличии соответствующих индикаторов.

энергично встряхивая его.¹ По отстаивании осадка прозрачную жидкость сифонируют в бутыл, снабженную поглотителем с натронной известью (аскаритом) для предохранения от углекислого газа воздуха. Полученный раствор щелочи содержит немного кальция (1—2 мг на 1 л), что в большинстве случаев не имеет значения.

Титр раствора щелочи устанавливают по раствору соляной кислоты известной нормальности.

Нормальность раствора щелочи рассчитывают по формуле

$$N_{\text{щел}} = \frac{N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{щел}}}$$

Раствор едкого барита. 33 г $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды. Воду после кипячения следует предохранять от попадания углекислого газа из воздуха, для чего в пробку, которой закрыта склянка с водой, вставляют стеклянную трубку, соединенную с поглотителем, наполненным натронной известью или аскаритом.

После растворения барита и отстаивания осадка (главным образом BaCO_3) раствор сливают в сухую склянку, также снабженную предохранительным поглотителем. Лучше всего если к этой склянке непосредственно присоединена бюретка.

Нормальность раствора барита устанавливают по титрованному раствору соляной кислоты, для чего в несколько колб отмеряют заданные объемы раствора кислоты (например по 10 мл 0,5 н. раствора) и титруют раствором барита в присутствии метилового красного.

Нормальность вычисляют по формуле

$$N_1 = N_2 \frac{V_2}{V_1}$$

где N_1 — нормальность раствора барита;

V_1 — объем раствора барита, израсходованный на титрование, мл;

N_2 — нормальность раствора кислоты;

V_2 — объем раствора кислоты, мл.

Растворы для определений, основанных на реакциях осаждения

Приготовление титрованного раствора нитрата серебра. Для приготовления раствора необходимо количество нитрата серебра (эквивалент равен 169,89) вносят в измерительную колбу и растворяют в требуемом объеме дистиллированной воды, не содержащей хлорид-иона.

¹ Если имеются шарики или таблетки едкой щелочи, очищенной от карбонатов обработкой спиртом, их можно применять без специальной подготовки раствора.

В качестве исходного вещества для приготовления раствора может служить также чистое металлическое серебро. В этом случае навеску серебра (эквивалент равен 107,88) растворяют в азотной кислоте, не содержащей хлор-иона, выпаривают раствор досуха на водяной бане и растворяют сухую соль в воде.

Титр раствора нитрата серебра устанавливают объемным методом — по навеске хлорида натрия, титрованием с хроматом калия в качестве индикатора или весовым методом — осаждением хлорида серебра с последующим взвешиванием осадка.

Приготовление раствора роданида аммония (калия). Рассчитанное количество роданида (на 1 л 0,1 н. раствора 10 г KSCN или 9 г NH₄SCN) растворяют в соответственном объеме воды. Титр устанавливают с помощью титрованного раствора нитрата серебра. Для этого отмеривают 20 мл раствора нитрата серебра в коническую колбу, разбавляют примерно до 50 мл водой, прибавляют 1 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов и титруют раствором роданида до розовой окраски.

Нормальность раствора роданида N₂ вычисляют по формуле

$$N_2 = N_1 \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

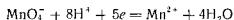
где N₁ — нормальность раствора нитрата серебра;

V₁ — объем раствора нитрата серебра, мл;

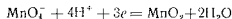
V₂ — обьем раствора роданида, мл.

Растворы для определений, основанных на реакциях окисления-восстановления

Приготовление раствора перманганата калия. Как известно, в кислой среде перманганат-ион восстанавливается по схеме



В щелочной среде восстановление протекает по другой схеме



В соответствии с этим эквивалент перманганата калия равен $\frac{1}{5}$ молекулярного веса, если окисление ведется в кислом растворе, и $\frac{1}{3}$ молекулярного веса, если в щелочном растворе. В большинстве случаев окисление перманганатом калия производят в кислом растворе (эквивалент равен 31,6).

Для приготовления 0,1 н. раствора навеску берут из расчета 3,2 г KMnO₄ на 1 л раствора. По растворении навески раствор оставляют в темном месте на две недели, чтобы следы органических веществ, присутствующих в воде, успели окислиться. Далее раствор фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном. Вся посуда

должна быть предварительно тщательно вымыта хромовой смесью, а затем водой.

Для ускорения процесса приготовления раствора перманганата калия рекомендуется по растворении навески в воде нагреть раствор до кипения и выдержать при температуре, близкой к температуре кипения, в течение часа, а затем фильтровать, как указано выше.

Раствор хранят в темноте или на рассеянном свете в склянке (желательно из желтого стекла) со стеклянной пробкой.

Установление титра перманганата калия производят по навеске оксалата натрия, а при его отсутствии — по щавелевой кислоте.

Навеску 0,2—0,3 г оксалата натрия, предварительно тщательно высушенного при 105°, помещают в коническую колбу, растворяют в 60 мл воды и прибавляют 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 5). Раствор нагревают примерно до 80° и титруют при непрерывном помешивании раствором перманганата калия до появления розового окрашивания.

При пользовании щавелевой кислотой ее нужно предварительно перекристаллизовать. Для этого продажную щавелевую кислоту растворяют в приблизительно равном (по весу) количестве горячей воды, содержащей немного соляной кислоты, по охлаждению отсасывают выделившиеся кристаллы и вновь перекристаллизовывают из воды, не содержащей соляной кислоты. Кристаллическую щавелевую кислоту сушат при комнатной температуре, насыпая ее тонким слоем в большую фарфоровую чашку. Высушенные таким образом кристаллы досушивают в эксикаторе над смесью обычной двуводной щавелевой кислоты и безводной щавелевой кислоты, полученной продолжительным, но неполным обезвоживанием ее в термостате. Такая смесь имеет упругость пара, близкую к упругости пара двуводной щавелевой кислоты.

Нормальность раствора перманганата калия рассчитывают по формуле

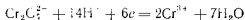
$$N = \frac{a}{9V}$$

где a — навеска оксалата натрия (или щавелевой кислоты), г;

9 — эквивалент оксалата натрия, равный 67 (или щавелевой кислоты, равный 63,025);

V — объем израсходованного раствора перманганата калия, мл.

Приготовление раствора бихромата калия. В кислой среде бихромат восстанавливается по схеме



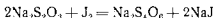
Эквивалент бихромата калия равен, таким образом, $1/6$ его молекулярного веса.

Для приготовления раствора бихромат калия перекристаллизовывают из воды, высушивают при 150° и растворяют навеску

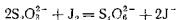
(4,9038 г $K_2Cr_2O_7$ на 1 л 0,1 н. раствора) в заданном объеме воды. Чистота перекристаллизованной и высушенной соли настолько высока, что титр раствора можно рассчитывать непосредственно по навеске бихромата калия.

Проверку титра раствора бихромата калия легко осуществить, имея титрованный раствор тиосульфата натрия. Для этого к отмеренному объему раствора бихромата калия, разбавленного водой и сильно подкисленного соляной кислотой (10 мл конц. HCl на 50 мл раствора), добавляют 2 г KI , перемешивают и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия; под конец титрования вводят крахмал.

Приготовление раствора тиосульфата натрия. Тиосульфат натрия реагирует с иодом по схеме



или



Следовательно, тиосульфат-ион, окисляясь, отдает один электрон; таким образом, эквивалент тиосульфата натрия равен его молекулярному весу.

Тиосульфат натрия кристаллизуется с 5 молекулами воды, но на воздухе легко выветривается и содержание воды в нем уменьшается.

Для приготовления 0,1 н. раствора растворяют 25 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 1 л свежепрокипяченной холодной воды и прибавляют 0,1 г Na_2CO_3 . Перед установкой титра дают раствору постоять 2—3 дня.

Установление титра раствора тиосульфата натрия производится иодометрическим методом. В качестве исходного вещества берут окислитель, который можно получить в достаточно чистом состоянии. Практически пользуются бихроматом или иодатом калия.

Для установления титра по навеске бихромата калия последний предварительно перекристаллизуют и высушивают, как указано выше. Далее точную навеску бихромата калия (порядка 0,2 г) растворяют в воде, подкисляют соляной кислотой, прибавляют 2 г KI и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия.

Для проверки титра раствора тиосульфата натрия можно использовать также титрованные растворы перманганата или бихромата калия. Для этого в коническую колбу отмеривают 20 мл раствора $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$, прибавляют воду до 50—60 мл и 10 мл 2 н. раствора HCl или H_2SO_4 . Далее вводят в раствор 2 г KI и после тщательного перемешивания титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия, заканчивая титрование с крахмалом в качестве индикатора.

Нормальность раствора тиосульфата натрия рассчитывают по формулам

$$N = \frac{a}{49,03V}$$

или

$$N = \frac{N_1 V_1}{V}$$

где a — навеска бихромата калия, г;

V — объем раствора тиосульфата натрия, мл;

49,03 — эквивалент бихромата калия;

N_1 — нормальность раствора перманганата (бихромата) калия;

V_1 — объем раствора перманганата (бихромата) калия, мл.

Приготовление раствора крахмала. 2 г растворимого крахмала и 10 мл HgJ_2 растирают в ступке или фарфоровой чашке с небольшим количеством воды. Полученную суспензию медленно вливают в 1 л кипящей воды и кипятят до просветления раствора.¹

Приготовление раствора иода. Иод предварительно очищают возгонкой. Для освобождения от возможных примесей хлора и брома иод возгоняют два раза: первый раз из смеси, содержащей иодид калия (в отношении 4 : 1), второй раз — без иодида.

Для приготовления раствора иода в литровую колбу помещают 25 г KI, который не должен содержать иодата калия, растворяют в 30—40 мл воды и вводят 12,7 г J_2 . Закрыв колбу стеклянной пробкой, взбалтывают содержимое до полного растворения иода, после чего разбавляют водой до метки.

Титр раствора иода устанавливают по раствору тиосульфата натрия. Для этого 20—25 мл раствора J_2 вливают в коническую колбу с узким горлом, в которую предварительно налито 200—250 мл воды. Далее титруют иод раствором тиосульфата натрия до появления соломенно-желтой окраски, после чего прибавляют 5 мл крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

II. ПРИГОТОВЛЕНИЕ, ИСПЫТАНИЕ НА ЧИСТОТУ, ОЧИСТКА И РЕГЕНЕРАЦИЯ НЕКОТОРЫХ РЕАКТИВОВ

1. ДЕСТИЛЛИРОВАННАЯ ВОДА

Дестиллированную воду испытывают на содержание сухого остатка, ионов хлора, сульфата и аммония.

При выпаривании дестиллированной воды досуха не должно оставаться заметного остатка.

Качественные пробы на ионы хлора, сульфата и аммония рассматриваются в разделе «Анализ природных вод».

В специальных случаях вода испытывается на содержание кремневой кислоты (стр. 58).

¹ Добавка двуокисистой ртути в качестве консервирующего средства желательна, но необязательна.

2. КИСЛОТЫ

Соляная кислота

Далее не все аналитические операции, предусматривающие применение соляной кислоты, требуют полной ее чистоты. Очень важно поэтому выяснить, какие примеси содержит соляная кислота и в соответствии с этим решить вопрос о дальнейшем ее применении.

Испытание на чистоту. Определение нелетучих примесей. Выпаривают во взвешенной платиновой чашке 10—25 мл раствора HCl с последующим высушиванием и взвешиванием сухого остатка. Остаток может служить для производства дальнейших качественных проб.

Определение серы. К 10—15 мл раствора HCl прибавляют 5 мл HNO_3 ,¹ проверенной на отсутствие сульфат-иона. К смеси прибавляют хлорид натрия² и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой и повторяют выпаривание. Остаток вновь смачивают соляной кислотой, растворяют в воде, нагревают до кипения и добавляют разбавленный раствор хлорида бария. Раствору дают постоять в тепле. Если осадок появится, его на следующий день отфильтровывают через плотный фильтр, промывают, высушивают, прокалывают и взвешивают сульфат бария.

Определение сульфит-иона. К 50 мл дистиллированной воды прибавляют 1 г KJ , 0,15 мл (три капли) 0,01 н. раствора J_2 и 1,5 мл 0,5% раствора крахмала. После этого вводят 5 мл испытуемой кислоты. Синяя окраска крахмала не должна исчезать. Если она исчезает — вероятно присутствие сульфит-иона.

Определение хлора. К 5 мл свежеприготовленного крахмального клейстера с несколькими каплями раствора иодида калия и разбавленной серной кислоты прибавляют 1 мл испытуемой кислоты. В присутствии хлора появляется синяя окраска.

Определение железа. 25 мл раствора HCl разбавляют водой, добавляют несколько капель раствора перекиси водорода, кипятят несколько минут, охлаждают и прибавляют раствор роданида калия (аммония). Розовое или красное окрашивание — признак присутствия железа.

Определение мышьяка. К 10 мл раствора HCl прибавляют 10 мл HNO_3 и выпаривают с 6 мл H_2SO_4 до начала выделения паров; по охлаждении остаток разбавляют 10—15 мл воды и снова выпаривают до полного удаления азотной кислоты. После охлаждения раствор разбавляют водой и определяют мышьяк по методу Гутцейта (стр. 506).

¹ Введение азотной кислоты рекомендуется потому, что в продажной соляной кислоте сера может находиться и в форме соединений низших валентностей, которые должны быть окислены.

² Хлорид натрия вводится для предотвращения улетучивания серной кислоты — при выпаривании он связывает серную кислоту в сульфат натрия.

Приготовление чистой кислоты. Чистую соляную кислоту можно получить перегонкой продажной кислоты,¹ насыщеннем дистиллированной воды хлористым водородом, образующимся при обработке соляной кислоты концентрированной серной кислотой, или действием серной кислоты на хлорид натрия.

Азотная кислота

Испытание на чистоту. Желтая окраска кислоты может быть вызвана наличием хлора, двуокиси азота или мода.

Определение сульфатов и хлоридов. Присутствие сульфат- и хлор-ионов определяется в разбавленных растворах обычными методами.

Определение железа. Испытание на присутствие железа производится в разбавленных растворах прибавлением роданида калия или аммония.

Определение азотистой кислоты. Проба на присутствие азотистой кислоты производится путем прибавления к разбавленной кислоте нескольких капель раствора перманганата калия. Если окраска в течение 2 мин. не изменяется, азотистая кислота отсутствует.

Приготовление азотной кислоты удельного веса $\sim 1,5$. 250 мл конц. HNO_3 и 250 мл конц. H_2SO_4 вливают через воронку в реторту с длинной отводной трубкой. Присмком служит колба Кельдаля, помещаемая в снег или лед. Реторту сверху покрывают асбестовым листом и нагревают на песчаной бане. Вначале реакция протекает бурно и первая отгоняемая фракция загрязнена серной кислотой (она сбрасывается). Дальнейшая перегонка идет спокойно. По Ю. В. Карякину [3] выход кислоты составляет 225 мл. Концентрацию ее устанавливают по удельному весу. Все операции следует вести в тяге с закрытой дверцей.

Серная кислота

Испытание на чистоту. Чистая серная кислота должна быть бесцветной. Коричневая или черная окраска указывает на присутствие органических веществ. При нагревании в платиновой чашке до 300° (на песчаной бане или плитке) кислота должна количественно испариться, не оставляя сухого остатка.

Определение хлоридов. Проба на хлор-ион производится с нитратом серебра после сильного разбавления кислоты водой.

Определение азотной кислоты. Проба на азотную кислоту производится прибавлением к порции испытуемой кислоты

¹ Для очистки от мышьяка кислоту выдерживают с медной стружкой, после чего перегоняют в присутствии хлорного железа.

в пробирке раствора дифениламина. Если азотная кислота (и вообще окислители) присутствует, появляется синяя окраска.

Определение восстановителей. Проба на содержание восстановителей производится титрованием порции сильно разбавленной кислоты раствором перманганата калия. От первой капли 0,1 н. раствора KMnO_4 раствор должен приобрести розовую окраску.

Определение мышьяка. Проба на мышьяк производится по методу Гутцейта (стр. 506).

Определение тяжелых металлов. Проба на присутствие металлов III и IV аналитических групп и кальция производится обычными методами качественного анализа.

Проба на содержание свинца производится прибавлением к порции кислоты, разбавленной водой и охлажденной, 5-кратного объема спирта. Осадок сульфата свинца не должен выпадать даже после длительного стояния раствора.

Очистка кислоты. Для освобождения от примесей соляной и азотной кислот, а также от органических веществ достаточно нагреть серную кислоту в платиновой чашке до появления паров и предоставить парам выделяться в течение нескольких минут.

Для большей части аналитических операций очищенная таким образом серная кислота вполне пригодна. Необходимо лишь дополнительно опытом убедиться в отсутствии в ней железа.

Для очистки от мышьяка кислоту кипятят с хлоридом натрия.

Фосфорная кислота

Фосфорная кислота должна быть испытана на содержание в ней азотной кислоты. Проба производится с дифениламинном.

Плавиковая кислота

Испытание на чистоту. Определение сухого остатка. 10 г HF выпаривают во взвешенном платиновом тигле (чашке) до суха и прокатывают сухой остаток. Вес сухого остатка не должен превышать 0,0002 г. При большем содержании сухого остатка кислота должна быть подвергнута перегонке. При невозможности перегонки и не слишком большом остатке после выпаривания последний взвешивают и в результате анализа вводят соответствующую поправку. Однако остаток в 0,001 г на 10 мл кислоты должен считаться предельным для применения кислоты в точном анализе. Следует иметь в виду, что в ряде операций даже точного анализа такая чистота не требуется (например при определении закиси железа разложением навески серной и плавиковой кислотами).

Проба на окисляемость. При прибавлении к 10 г HF одной капли 0,1 н. раствора KMnO_4 окраска не должна исчезать в

течение 30 сек. При малой окисляемости можно применять кислоту, смеси которой окислены перманганатом калия.

Очистка кислоты. Техническая плавиковая кислота всегда содержит разнообразные примеси. Полезно предварительно произвести качественный анализ ее, так как в ряде случаев, в особенности при применении плавиковой кислоты с целью определения какого-либо редкого элемента, отсутствие этого элемента позволяет использовать техническую кислоту без очистки. Следует также учитывать возможность присутствия в плавиковой кислоте серной кислоты.

Очистка плавиковой кислоты осуществляется путем перегонки, для которой необходимо иметь платиновую или палладиевую реторту с шлемом и отводной трубкой, а желательно и платиновый приемник. В реторту вводят плавиковую кислоту так, чтобы она была заполнена не более чем на $\frac{2}{3}$. Прибавляют немного кристаллического перманганата калия и, закрыв реторту шлемом и подставив приемник, охлаждаемый проточной водой, начинают нагревание. Удобно пользоваться масляной баней и вести перегонку при 130° . Приемниками могут служить также эбонитовые или парафиновые сосуды, но надо следить за тем, чтобы они не нагревались.

3. ЩЕЛОЧИ

Едкие щелочи (KOH и NaOH)

Испытание на чистоту. Определение кремневой кислоты. Кремниеские соли всегда присутствуют в том или ином количестве в едких щелочах, а в особенности в их водных растворах, если они хранились или приготавливались в стеклянной посуде.

Определение кремневой кислоты производят колориметрическим методом. Для этого растворяют 1,0 г щелочи (или берут эквивалентный объем раствора) и прибавляют соляную кислоту с таким расчетом, чтобы избыточное ее содержание отвечало примерно 5 мл 1 н. раствора. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 2 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, разбавляют водой до метки, хорошо перемешивают и колориметрируют.

Если определение производится визуальным методом, в качестве стандартного раствора можно пользоваться раствором дважды перекристаллизованного и высушенного хромата калия, содержащего в литре 0,6 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 2,5 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. 1 мл этого имитирующего раствора отвечает 0,1 мг SiO_2 . Лучше производить определение фотоколориметрическим способом (подробнее см. в разделе «Карбонатные породы»).

Определение алюминия. Проба на алюминий производится с алюминоном (стр. 253).

Определение тяжелых металлов. Проба на содержание тяжелых металлов производится растворением 5 г едкой щелочи, нейтрализацией уксусной кислотой и насыщением раствора сероводородом. Через некоторое время кислоту нейтрализуют аммиаком и снова пропускают сероводород. Если в обоих случаях осадок (даже после стояния) не образуется, это указывает на отсутствие тяжелых металлов.

Определение кальция. Пробу на кальций производят в подготовленном слабоаммиачном растворе с помощью оксалата аммония.

Определение сульфатов и хлоридов. Пробы на сульфат- и хлор-ионы производят обычным путем после растворения порции щелочи и нейтрализации раствора соответственно соляной (для SO_4^{2-}) или азотной (для Cl^-) кислотой.

Определение карбонатов. 5 г KOH (NaOH) должны полностью раствориться в 25 мл 90% спирта, если щелочь не содержит карбонатов.

Приготовление раствора щелочи, не содержащего карбонатов. Растворяют при энергичном встряхивании в склянке (или цилиндре), закрытой резиновой пробкой, чистый едкий натр в равном по весу количестве воды. Раствору дают стоять до полного выпадения карбоната натрия, нерастворимого при высокой концентрации едкого натра, и определяют концентрацию полученного раствора, практически свободного от карбонатов.

Для получения 1 н. раствора NaOH обычно достаточно 80—85 г полученного раствора разбавить водой до 1 л.

Этот метод не может быть применен для получения свободного от карбонатов раствора едкого кали, так как карбонат калия в нем заметно растворим [14].

Аммиак

Испытание на чистоту. Определение карбонатов. Технический раствор аммиака обычно содержит карбонат аммония, а иногда и органические соединения, сообщающие ему желтоватый оттенок.

Чистый раствор аммиака в воде должен быть совершенно бесцветным и при выпаривании в платиновой чашке не давать остатка. При нагревании раствора аммиака с равным объемом насыщенного раствора известковой воды не должна образоваться муть или она должна быть весьма незначительна.

Определение хлоридов и сульфатов. Раствор аммиака, нейтрализованный азотной кислотой, не должен давать мути с раствором нитрата серебра.

Раствор аммиака, нейтрализованный и подкисленный уксусной кислотой, не должен давать мути с хлоридом бария.

Определение пиридина. 25 мл раствора аммиака разбавляют равным объемом воды, прибавляют каплю раствора метилового оранжевого и осторожно вводят 25% раствор H_2SO_4 до перемены окраски индикатора. Нагретый до 60—65° раствор сильно взбалтывают. Допускается лишь слабый запах пиридина.

Определение металлов. Сероводород и сульфид аммония не должны окрашивать раствор аммиака.

Определение кальция. Оксалат аммония не должен давать осадка.

Очистка аммиака. Очистка аммиака осуществляется путем перегонки. В дистилляционную колбу вводят технический раствор аммиака, раствор гидроокиси кальция и нагревают. Газообразный аммиак пропускают через промывную склянку с небольшим количеством воды. Далее аммиак поступает в приемные склянки, наполненные насыщенными свежепрокипяченной холодной водой и охлаждаемые проточной водой. Плотность полученного раствора измеряют ареометром и по таблицам находят отвечающую ей концентрацию раствора аммиака.

4. ИНДИКАТОРЫ

В табл. 1 и 2 приведены данные о наиболее употребительных индикаторах [5].

ТАБЛИЦА 1

Кислотно-щелочные индикаторы

Индикатор	Растворитель	Концентрация, %	Интервал перехода окраски, pH	Цвет	
				в кислой среде	в щелочной среде
Тимоловый синий	Вода	0,1	1,2—2,8	Красный	Желтый
Метиловый оранжевый	То же	0,1	3,1—4,4	То же	То же
Бромфеноловый синий	20% спирт	0,1	3,0—4,6	Желтый	Пурпурный
Метиловый красный	60% спирт	0,1—0,2	4,4—6,2	Красный	Желтый
Бромтимоловый синий	20% спирт	0,05	6,0—7,6	Желтый	Синий
Лакмус	Спирт	0,2	5,5—8,0	Красный	То же
Конго красный	Вода	0,1	3,0—5,2	Фиолетовый	Красный
Феноловый красный	20% спирт	0,1	6,8—8,0	Желтый	То же
Тимоловый синий	То же	0,1	8,0—9,6	То же	Синий
Фенолфталеин	60% спирт	1 и 0,1	8,2—10,0	Бесцветный	Красный
Тимолфталеин	90% спирт	0,1	9,3—10,5	То же	Синий
Ализариновый желтый	Вода	0,1	10,1—12,0	Желтый	Фиолетовый

ТАБЛИЦА 2

Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Растворитель	Концентрация, %	Потенциал нормальный при pH = 0	Цвет	
				окисленной формы	восстановленной формы
Метиленовый синий	Вода	0,2	0,36	Зелено-синий	Бесцветный
Дифениламин (дифенилбензидин)	Концентрированная серная кислота	1	0,76	Фиолетовый	То же
Дифениламинсульфоновая кислота ¹	Вода	0,2—0,5	0,85	Красно-фиолетовый	»
Фенилантравиновая кислота	Раствор соды	0,2	1,08	Красный	»
Фенантролин (феррон) ²	То же	—	1,05 ³	Бледно-голубой	Красный

¹ В продаже имеется в виде натриевой или бариевой соли.

В. С. Сырокозский [4] рекомендует следующий рецепт приготовления реактива: 0,8 г бариевой соли индикатора растворяют при нагревании в 200 мл воды, прибавляют 4 г Na_2SO_4 и кипятят 5 мин. Дают отстояться, фильтруют через плотный фильтр и разбавляют фильтрат водой до 1 л. Для титрования берут 2 мл.

² Для приготовления 100 мл раствора отсчитывают 0,695 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и растворяют в воде, приливаемой до метки. В этом растворе 0,005 м. мо FeSO_4 растворяют 1,575 г фенантролина. Употребляют 1 мл раствора индикатора на объем 100 мл.

³ Резкий переход окраски при $E = 1,11$ в.

5. РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Карбонат кальция, не содержащий щелочных металлов

Карбонат кальция, подлежащий очистке, растворяют в разбавленной соляной кислоте таким образом, чтобы небольшой его избыток оставался неразложившимся. Полученный раствор около часа кипятят для удаления углекислого газа, после чего нейтрализуют аммиаком до слабого запаха. Выпавший осадок гидратов окиси железа, алюминия и других металлов после отстаивания отфильтровывают. Аммиачный фильтрат нагревают до 60—70° и прибавляют к нему насыщенный раствор карбоната аммония. По отстаивании порцию раствора снова нагревают до 60—70°, пробуют на полную осаждения и, в случае необходимости, доосаждают новой порцией карбоната аммония.

Осадки промывают декантацией горячей водой (до 10 раз), фильтруют через воронку Бюхнера, отсасывая досуха, и промывают кипящей водой до отрицательной реакции на хлор-ион.

Полученный продукт должен быть испытан на отсутствие щелочных металлов. Для этого навеску его (4 г) растворяют в соляной кислоте, осаждают аммиаком и карбонатом аммония и, отфильтровав осадок, ведут определение щелочных металлов в растворе по методу, описанному на стр. 104. Если реактив окажется недостаточно чистым, его растворяют в соляной кислоте и повторяют осаждение, как описано выше.

Хлорид аммония, не содержащий щелочных металлов

Продажный твердый хлорид аммония нагревают в небольшой фарфоровой чашке, на которую поставлен стакан с холодной водой, закрывающий всю чашку. Корочка возгоняющегося хлорида аммония время от времени снимается палателем. Чистый хлорид аммония при нагревании в платиновой чашке не должен оставлять заметного остатка.

Карбонат аммония, не содержащий щелочных металлов

Свежеперегнанный концентрированный раствор аммиака, не содержащий пиридина, насыщают из бомбы или аппарата Киппа на холоду углекислым газом до выпадения кристаллической соли. Насыщение ведется в бутылках или открытых сосудах. К полученному раствору бикарбоната прибавляют равный объем концентрированного раствора аммиака для получения средней соли. Проверка на чистоту — выпариванием и возгонкой.

Спиртово-аммиачный раствор карбоната аммония

Смесь 180 мл концентрированного раствора аммиака, 800 мл воды и 900 мл этилового спирта насыщают твердым чистым карбонатом аммония. Через несколько часов отфильтровывают избыток соли и возможные примеси. Реактив осаждает щелочно-земельные металлы и магний из их растворов.

Кобальтинитрит натрия

К раствору 30 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 60 мл воды прибавляют раствор 50 г NaNO_2 в 100 мл воды. К полученной смеси добавляют 10 мл ледяной CH_3COOH и через сутки отфильтровывают выпавший осадок. Реактив следует хранить в темном месте.

Цинк-уранилацетат

Для приготовления осаждающего реактива растворяют при нагревании 10 г ацетата уранила и 6 г CH_3COOH в 49 г воды, прибавляют раствор 30 г $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ и 3 г 30% CH_3COOH в 32 г воды, тщательно перемешивают и оставляют стоять в темном месте.

На другой день реактив отфильтровывают от выпавшего осадка тройной соли (она образуется за счет загрязнения исходных веществ натрием).

Для приготовления промывного раствора 0,5 г тройной соли взбалтывают с 500 мл 95% спирта. Необходимое для промывания количество реактива отфильтровывают через плотный фильтр перед началом работы.

Реактивы для определения рубидия и цезия

Треххлористая сурьма. К колбе Вюрца присоединяют изогнутую трубку типа аллонжа (диаметр верхнего отверстия ~ 15 мм, нижнего ~ 8 мм). Трубку неплотно набивают кусочками сурьмы и закрывают пробкой. Прибор устанавливают так, чтобы трубка была несколько наклонена по отношению к колбе. После того как прибор собран, через трубку пропускают струю сухого хлора.

Сначала некоторое количество хлора, содержащего воздух, выходит из колбы. Следующие порции хлора полностью поглощаются, и образующаяся треххлористая сурьма стекает в колбу. По окончании реакции нагревают содержимое колбы с кусочками сурьмы, а затем (для восстановления последних остатков пятихлористой сурьмы) — с порошком металлической сурьмы. Далее содержимое колбы перегоняют (треххлористая сурьма перегоняется при температуре, близкой к 200°). Отогнанную треххлористую сурьму собирают в сухую колбу, а затем готовят из нее 30—40% раствор в уксусной кислоте.

Четыреххлористое олово. Через насыщенный водный раствор двуххлористого олова, содержащий избыток твердой соли, пропускают газообразный хлор до почти полного растворения осадка. Если остается осадок, его отфильтровывают. Получается насыщенный раствор четыреххлористого олова.

Приготовление и регенерация раствора дипикриламмината магния¹

Приготовление реактива. Приготовление раствора дипикриламмината магния складывается из следующих операций: 1) растворение исходного дифениламина; 2) нитрация дифениламина; 3) отделение сырого дипикриламина; 4) получение дипикриламмината натрия (очистка первая); 5) получение дипикриламмината калия (очистка вторая); 6) получение чистого дипикриламина; 7) получение раствора дипикриламмината магния.

Растворение дифениламина. 50 г дифениламина помещают в колбу емкостью 2 л и растворяют при взбалтывании в 1 л конц. H_2SO_4 . Растворение идет быстро и сопровождается слабым разогреванием и посинением содержимого колбы.

Нитрация дифениламина. В фарфоровый стакан емкостью 2 л (проведение нитрации в стеклянной посуде опасно), снабженный стеклянной

¹ Составлено М. Н. Соколовой.

мешалкой, поменяют 333 мл дымящей HNO_3 (уд. вес 1,5). стакан ставят в водяную ванну для охлаждения проточной водой или водой со льдом (рис. 1)

Из делительной воронки приливают по каплям в азотную кислоту сернокислый раствор дифениламина. Немедленно появляется характерная интенсивная синяя окраска и происходит понижение температуры, которую надо поддерживать ниже 40° а еще лучше ниже 30° .

После окончания прибавления сернокислого раствора дифениламина образовавшуюся в стакане густую непрозрачную смесь нагревают на водяной бане до $80-85^\circ$. При этом начинается реакция, сопровождаемая саморазогреванием, бурным выделением нитрозных газов и пены. Когда температура поднимается до $80-85^\circ$, нагрев прекращают, а в случае снижения температуры снова включают. Общая продолжительность нитрации при $80-85^\circ$ составляет 4—5 час.

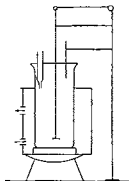


Рис. 1. Схема прибора для нитрации

Примечание. Прибавление раствора сернокислого дифениламина ($t < 40^\circ$) и нитрация ($80-85^\circ$) производится в одной и той же установке при непрерывной работе мешалки. При переходе к нитрации холодной водой из ванны удаляется, и ванна заполняется горячей водой ($\sim 30^\circ$). Окончательный нагрев смеси до $80-85^\circ$ осуществляется путем включения вилки.

Отделение сырого диниткриламина. После прекращения выделения окислов азота смесь охлаждают и осторожно вливают небольшими порциями (при помешивании) в 4—6-кратное количество холодной сырой воды.

Осадок промывают 4—5 раз сырой водой (удаляя промывные воды декантацией) до исчезновения запаха окислов азота. После этого осадок переносят на воронку Бюхнера и промывают сырой водой до практически нейтральной реакции.

Примечание. Реакцию нитрации дифениламина проводят в один день. В этот же день охлажденную смесь охлаждают небольшими порциями в воду (вливать можно в большие колбы, но не в бутылки) и оставляют на ночь. На следующий день сырой смывают отстаивающуюся жидкость и начинают промывать осадок.

Получение диниткриламината натрия (очистка первая). Полученный влажный диниткриламин переносит в колбу емкостью 2 л, прибавляют 18 г MgSO_4 , 0,5 л воды и нагревают на кипящей водяной бане в течение 30—40 мин до исчезновения пены над раствором. Исчезновение пены указывает на прекращение выделения углекислого газа.

Полученный бурый раствор диниткриламината магния отфильтровывают через воронку Бюхнера. Фильтрат переносят в 2-литровую коническую колбу. Колбу с осадком и осадок на фильтре промывают примерно 100 мл горячей воды и этот фильтрат переносят в ту же коническую колбу.

К раствору в колбе прибавляют небольшие порции, при энергичном взбалтывании, 350 мл насыщенного раствора хлорида натрия. После прибавления хлорида натрия энергичное взбалтывание продолжают еще 3—5 мин., а затем фильтруют через воронку Бюхнера (колбу продолжают взбалтывать пока не пересусят все на воронку). Далее производят полную осаждения прибавляя к фильтрату насыщенный раствор хлорида натрия. Фильтруют и с помощью стеклотычки палочки собирают все кристаллы со стенок конической колбы (и колбы Бюхнера, если в ней образовались кристаллы) на воронку. Осадок промывают 2—3 раза 10% раствором NaCl .

Получение диниткриламината калия (очистка вторая). Осадок вместе с фильтром переносят в бутылку с холодной водой, где он растворяется при помешивании. Раствор отстаивается от твердых примесей и очищается фильтрованием. К фильтрату прибавляют насыщенный раствор хлорида

калия, в результате чего выпадает кристаллический осадок диликриламината калия, который отделяют на воронке Бюхнера и промывают 2—3 раза 10% раствором KCl.

Получение чистого диликриламина. Полученный осадок диликриламината калия по частям растворяют в горячей воде (90—100°) и сливают раствор в воду, подкисленную серной кислотой, для осаждения чистого диликриламина. Осаждение производится при взбалтывании. Полученный осадок промывают несколько раз декантацией, а затем переносят на воронку Бюхнера и промывают водой.

Получение раствора диликриламината магния. Осадок диликриламина переносят в 2-литровую колбу, прибавляют 20 г $MgCO_3$ и 500 мл воды. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 40—60 мин. до исчезновения пены. Дают отстояться 4—6 час. и сливают жидкость через воронку Бюхнера. Осадок на фильтре промывают примерно 100 мл горячей воды, собирая этот фильтрат отдельно.

Полученный раствор диликриламината магния надо разбавить водой до 0,2 н. (9% раствор). Концентрацию можно проверить весовым путем, выпаривая 4—5 мл раствора в маленькой фарфоровой чашке на водяной бане и высушивая в термостате при 100—105° (до почти постоянного веса, так как раствор готовит приблизительно нужной концентрации). Можно проверить концентрацию также и объемным путем, для чего 5 мл раствора разбавляют водой до 20 мл и титруют 0,1 н. HCl до исчезновения бурно-оранжевой окраски раствора над осадком.

9% раствор диликриламината магния может храниться длительное время. Перед употреблением рекомендуется реактив отфильтровать.

Из 30 г дифениламина получают примерно 800 мл 9% раствора диликриламината магния.

Регенерация диликриламина из остатков. Все остатки удобно собирать в 5-литровую бутылку, содержащую 500 мл сырой воды, подкисленной 75 мл H_2SO_4 (1:1). Фильтраты и промывные воды после осаждения калия сливают прямо в бутылку. Осадки диликриламината калия предварительно растворяют в горячей воде.

Выделенный диликриламин промывают несколько раз декантацией, затем отфильтровывают через воронку Бюхнера, промывают дистиллированной водой и переводят в раствор кипячением с карбонатом магния, как указано выше.

Примечание. Работать с диликриламином надо осторожно, желательно в резиновых перчатках. Диликриламин и его соли — ядовитые вещества, действующие на кожу и слизистую оболочку. Обладают сильно красящими свойствами. Диликриламинат натрия известен под названием «аурация» (интенсивный краситель).

Диликриламин и его соли принадлежат к числу бризантных взрывчатых веществ, способных в сухом состоянии детонировать от удара, трения или искры, а также от нагревания (180° и выше). Поэтому хранения сухих препаратов диликриламина надо избегать или хранить их в изолированном месте.

Б. РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФОСФОРА И МЫШЬЯКА

Молибдат аммония. Для получения кислого раствора 80 г $(NH_4)_2MoO_4$ растворяют в 640 мл воды и 160 мл 20% раствора NH_4OH . После растворения профильтрованный раствор вливают тонкой струей (в несколько приемов и при помешивании) в хорошо охлажденную смесь из 960 мл HNO_3 (уд. вес 1,2) и 240 мл воды. Раствор хранят в склянке, покрытой опрокинутым стаканом. В плотно закупоренной склянке постепенно выделяется желтый осадок молибденовой кислоты состава $H_2MoO_4 \cdot H_2O$.

Нейтральный раствор: 30 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ растворяют в 1 л воды. Магнезиальная смесь (аммиачный раствор). 55 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 105 г NH_4Cl растворяют в 650 мл воды и разбавляют 20% раствором NH_4OH до 1 л.

Магнезиальная смесь (кислый раствор). Вместо аммиака раствор хлорида магния и хлорида аммония разбавляют водой, подкисленной соляной кислотой.

7. ПРОЧИЕ РЕАКТИВЫ

Бифторид калия

К определенному количеству плавиковой кислоты прибавляют рассчитанное для полной нейтрализации количество едкого кали или поташа. К полученному раствору фторида калия прибавляют столько же плавиковой кислоты, сколько было взято для нейтрализации, и выпаривают досуха в платиновой чашке. Препарат рекомендуется сохранять в парафинированных или эбонитовых банках.

Бисульфат калия

Смешивают в платиновой или фарфоровой чашке 87 вес. ч. K_2SO_4 с 49 вес. ч. конц. H_2SO_4 . Умеренно нагревают до тех пор, пока масса не сделается прозрачной. Переливают ее для быстрого охлаждения в другую чашку (платиновую или фарфоровую), погруженную в холодную воду. Затем, когда масса совершенно затвердеет, разбивают ее на куски.

Препарат плавится при 200° . Выше этой температуры препарат теряет воду, переходя в пиросульфат калия, а выше 600° переходит в среднюю соль. Раствор бисульфата калия имеет кислую реакцию.

Абсолютный спирт

В колбе с присоединенным к ней обратным холодильником кипятят на водяной бане продажный 96° спирт с кусками негашеной извести, причем спирт не должен покрывать всех кусков извести. Кипячение производится в течение нескольких часов. Для определения конца реакции рекомендуется прибавлять немного обезвоженного едкого барита, который, растворясь в безводном спирте, даст желтую окраску (алкоголят бария). Убедившись в полном обезвоживании спирта, его отгоняют.

Для удаления последних следов воды, в чем при обычных аналитических работах нет особой необходимости, применяют повторную перегонку над металлическим кальцием. Для этого спирт сливают в тщательно просушенную колбу и прибавляют в нее несколько тонких стружек металлического кальция. Колбу закрывают корко-

вой пробкой, внимательно следя за тем, чтобы она не пропускала паров спирта. В пробку вставляют открытую хлоркальциевую трубку, наполненную хлоридом кальция. После прекращения выделения водорода спирт отгоняют от кальция из той же колбы. Отгонку ведут с шариковым дефлегматором через сухой холодильник.

Абсолютный спирт рекомендуется сохранять над металлическим кальцием.

Приготовление карбоната кальция для определения агрессивной угольной кислоты

Приготавливают 1 н. раствор Na_2CO_3 (53 г х. ч. Na_2CO_3 растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л) и 1 н. раствор CaCl_2 (111 г х. ч. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л). Растворы фильтруют, а затем приливают при помешивании 9 объемов раствора карбоната натрия к 10 объемам раствора хлорида кальция. Перемешивание осуществляют путем вращения склянки с раствором хлорида кальция. После приливания всего раствора карбоната натрия перемешивание продолжают еще около 1 мин.

Смесь выдерживают при температуре 25° около трех суток, после чего сифоном сливают раствор, а осадок переносят на воронку для фильтрования под разрежением и промывают дистиллированной водой комнатной температуры до отрицательной реакции на хлорид-ион в промывных водах. Промытый осадок сушат при 105—110°.

Приготовление смеси пальмитиновой и стеариновой кислот из говяжьего жира

При отсутствии пальмитиновой или стеариновой кислоты их можно приготовить из говяжьего жира следующим образом.

100 г перетопленного жира расплавляют, приливают 100 мл 1 н. раствора NaOH или KOH и кипятят при постоянном помешивании 2,5 часа. Когда масса загустеет, прибавляют немного дистиллированной воды. В конце омыления проверяют наличие избытка щелочного натра по фенолфталеину. После омыления к массе прибавляют немного дистиллированной воды и 20% раствор H_2SO_4 до кислотной реакции по метиловому оранжевому. Осадок промывают декантацией дистиллированной водой и отфильтровывают на воронке Бюхнера. Полученную массу жирных кислот переносят в колбу, заливают 75% спиртом из расчета 10 мл на 1 г массы, встряхивают в течение 15 мин. и снова фильтруют через воронку Бюхнера. Осадок на фильтре несколько раз промывают 75% спиртом.

В дальнейшем поступают так же, как при приготовлении пальмитата или стеарата из пальмитиновой или стеариновой кислоты (стр. 949).

Синтез β -нафтохинолина [6]¹

В круглодонной колбе емкостью 500 мл, снабженной обратным холодильником (лучше шариковым), смешивают 25 г мышьяковой кислоты с 25 г β -нафтиламина. Смесь обливают 54 г глицерина и перемешивают до получения однородной вязкой массы. Затем прибавляют 25 мл конц. H_2SO_4 и нагревают с обратным холодильником до начала реакции. В случае если реакция протекает очень энергично, рекомендуется прекратить нагревание, пока не закончится бурное кипение. После этого следует дать смеси умеренно кипеть при слабом нагревании еще 3 часа. Чаще всего, однако, реакции без непрерывного нагревания не идет. В качестве источника нагрева удобнее всего пользоваться электрической плиткой с открытой спиралью, обогреть колбу током горячего воздуха с таким расчетом, чтобы реакционная масса все время непрерывно и слабо кипела.

После конца реакции смесь охлаждают, осторожно разбавляют 5—6 л холодной воды и оставляют стоять на несколько часов (лучше всего на ночь).

Отстоявшийся раствор сернистой соли β -нафтохинолина, окрашенный в грязно-зеленый (грязно-желтый) цвет, отфильтровывают от остатка, состоящего главным образом из продуктов осмоления и непрореагировавших компонентов. Остаток выбрасывают.

Фильтрат, практически содержащий весь полученный β -нафтохинолин в виде его сернистой соли, при сильном перемешивании осторожно обрабатывают избытком концентрированного раствора едкого натра до явно щелочной реакции по лакмусу.

β -Нафтохинолин выделяется в виде свободного основания, обладающего сильным специфическим запахом дешевого туалетного мыла. Обычно он образует эмульсию, осаждающуюся в виде желтого масла, которое быстро застывает. При низкой температуре в помещении β -нафтохинолин оседает в твердом виде. Свободное основание отфильтровывают на воронке Бюхнера и растворяют в небольшом избытке разбавленной соляной кислоты (1:2).

Слабосолянокислый раствор несколько раз кипятят с животным углем, уменьшают объем раствора выпариванием и подвергают кристаллизации. Полученный сырой продукт 2—3 раза перекристаллизуют из воды, а затем еще по крайней мере 1 раз — из спирта. Последняя операция имеет целью освобождение от адсорбированных неорганических соединений, преимущественно от хлорида натрия.

Чистота продукта проверяется по температуре плавления (93°), а также сжиганием навески вещества. Остаток, не превышающий 0,03% от взятой навески, практически не мешает применению полученного продукта в качестве аналитического реактива.

Чистый солянокислый β -нафтохинолин имеет вид бледножелтых игольчатых кристалликов.

Л. М. Кульберг [4] описывает способ получения β -нафтохинолина методом Скрауна и его первоначальном варианте. В качестве окисляющего реагента вместо мышьяковой кислоты применяют нитробензол.

Р. Б. Голубцова [2] предлагает для получения β -нафтохинолина способ Г. Михайлова, являющийся новым вариантом метода Скрауна. Он основан на замене нитробензола или мышьяковой кислоты метанитробензолсульфатом железа.

Регенерация цинхонина и β -нафтохинолина¹

Для извлечения цинхонина и β -нафтохинолина из фильтратов после осаждения вольфрама можно рекомендовать следующий способ.

¹ Составлено Б. А. Платоновым.

Фильтраты, содержащие избыточные количества β -нафтохинолина или цинхонина, обрабатывают аммиаком до умеренного, но заметного и не исчезающего запаха. Образующийся при этом осадок свободного основания после отстаивания отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают дистиллированной водой, переносят в стакан и растворяют в небольшом избытке разбавленной соляной кислоты (1:3).

Переосаждение повторяют два раза. После третьего растворения в разбавленной соляной кислоте (1:3) объем раствора уменьшают выпариванием и солянокислый цинхонин или β -нафтохинолин кристаллизуют, как описано выше.

В случае если цинхонин или β -нафтохинолин сильно загрязнен продуктами осмоления, перед кристаллизацией раствор следует прокипятить с животным углем. Для очистки цинхонина или β -нафтохинолина от примесей неорганических соединений солянокислые соли органических оснований необходимо по крайней мере 1 раз перекристаллизовать из этилового спирта.

Способ регенерации цинхониновых остатков, предложенный В. И. Лисицыным [1], с нашей точки зрения, является ненадежным в смысле получения достаточно чистых препаратов.

Очистка ртути

Если ртуть применяется для электролиза с ртутным катодом, достаточная очистка часто достигается взбалтыванием ее с разбавленной соляной кислотой в делительной воронке. Большей чистоты можно достигнуть, если после взбалтывания с кислотой и промывания водой перенести ртуть в капельную воронку, конец которой сильно оттянут.

Ртуть пускают тонкой струей в цилиндр, в который налита разбавленная азотная кислота, содержащая немного нитрата закиси ртути. Ртуть пропускают 2—3 раза через кислоту, затем таким же образом через чистую воду.

Для полной очистки ртуть перегоняют под уменьшенным давлением.

В 1953 г. Д. П. Щербов и И. И. Сагалович [9] предложили простой и скорый метод электролитической очистки ртути для полярографических определений путем анодного растворения примесей. Качество очищенной этим способом ртути не уступает ртути, перегнанной в вакууме. Этот метод с успехом применяется в лаборатории ВСЕГЕИ.

Схема установки для очистки ртути изображена на рис. 2.

Ртуть предварительно освобождают от механических загрязнений, пропуская ее через бумажный фильтр, в котором толстой иглой проколото несколько отверстий.

Около 70—80 мл профильтрованной ртути помещают в стакан 6, наливают достаточное количество 2 н. раствора H_2SO_4 , включают

мешалку и электроплитку и нагревают до $60-70^\circ$. Затем включают источник постоянного тока *1* и ведут электролиз (анодное растворение загрязнений ртути) при плотности тока около $0,25-0,50 \text{ а/см}^2$.

В ходе электролиза периодически контролируют потенциал ртутного анода. Для этого опускают электродлитический ключ *12* до

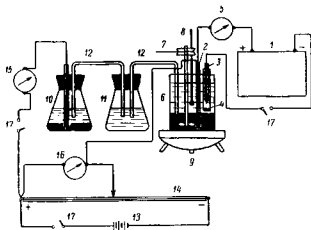


Рис. 2. Схема установки для очистки ртути.

1 — источник тока (селеновый выпрямитель или аккумулятор на 6—12 в; *2* — платиновый анод; *3* — платиновый катод; *4* — предохранительная трубка с пористым дном, защищающая катод от попадания на него ртути; *5* — амперметр на 1—3 а; *6* — стеклянный стакан (жесточный) емкостью 400—500 мл; *7* — стеклянная мешалка, вращаемая электродвигателем; *8* — термометр; *9* — электродвигатель со слабым нагревом и асбестовой сеткой; *10* — вспомогательный ртутно-сульфатный полуэлемент с 1 н. раствором H_2SO_4 ; *11* — промежуточный сосуд с 1 н. раствором H_2SO_4 ; *12* — электролитический ключ; *13* — источник тока (аккумулятор или сухая батарея на 3—4 в; *14* — реохорд; *15* — гальванометр чувствительностью 10^{-6} а; *16* — вольтметр на 3 в; *17* — выключатель.

уровня ртути, включают источник тока *13* и передвиганием контакта реохорда *14* добиваются нулевого показания при включении гальванометра *15*. При этом вольтметр *16* показывает разность потенциалов между ртутным анодом и вспомогательным электродом.

Пока ртуть содержит значительное количество примесей, ее потенциал сохраняет более или менее постоянное значение, заметно отличающееся от потенциала вспомогательного электрода. По мере очистки ртути разность потенциалов постепенно уменьшается. При быстром изменении разности потенциалов контроль ведут непрерывно. После падения разности потенциалов до нуля электролиз можно считать законченным. Для освобождения ртути от последних следов примесей перемешивание и нагревание продолжают (в отсутствие тока) еще в течение 10—15 мин. Если по истечении этого срока разность потенциалов между ртутным анодом и ртутно-сульфатным полуэлементом сохраняется равной нулю, очистку считают законченной. В противном случае электролиз продолжают.

Если после растворения всех примесей электролиз не прекращают, начинается анодное растворение ртути и в растворе появляется мутное «облако» коллоидных окислов ртути. Это помутнение можно использовать вместо контроля анодного потенциала и качестве индикатора окончания очистки (допуская при этом некоторую потерю металлической ртути). В этом случае установку можно упростить. При таком упрощении за ходом электролиза необходимо непрерывно наблюдать и отключать источник тока I при первых признаках помутнения раствора. Обычно 1 кг (70—80 мл) ртути, загрязненной в процессе полярографирования, очищается в течение 30—40 мин. Если ртуть была сильно загрязнена, продолжительность электролиза соответственно возрастает до 50—60 мин.

По окончании электролиза ртуть промывают 2—3 раза дистиллированной водой в делительной воронке, после чего фильтруют через фильтр из плотной бумаги, в котором тонкой иглой проколото несколько отверстий. Во время фильтрования поверхность ртути, налитой в воронку, высушивают с помощью фильтровальной бумаги.

Степень очистки ртути посредством анодного растворения загрязнений может быть проверена путем растворения навески ртути в азотной кислоте, упаривания с серной кислотой и взвешивания остатка после прокалывания сульфатов.

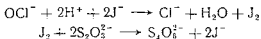
Приготовление раствора гипохлорита калия

Для большей устойчивости раствор гипохлорита калия готовится щелочным с концентрацией свободной щелочи 0,1 н. Раствор приготавливают пропусканием газообразного хлора через 10% раствор КОН при постоянном охлаждении. Необходимо следить за тем, чтобы температура раствора во все время пропускания хлора была около 0°. При отсутствии баллона с жидким хлором можно пользоваться одним из лабораторных способов получения хлора. Приготовление 200 мл раствора гипохлорита калия занимает около часа.

Для определения содержания свободной щелочи в растворе гипохлорита калия применяют следующий способ. В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 50 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 и прибавляют 1 г КJ. После растворения иодида калия приливают точно отмеренные (специально прокалиброванной пипеткой) 2 мл раствора $KOCl$. Колбу плотно закрывают, содержимое хорошо перемешивают и оттитровывают под 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$, прибавляя под конец титрования крахмал. Затем к бесцветному раствору прибавляют несколько капель метилового оранжевого и титруют избыток кислоты 0,1 н. раствором КОН.

Концентрация свободной щелочи в растворе гипохлорита калия и его нормальность (по гипохлориту) рассчитываются следующим

образом. Кислота расходуется на выделение иода гипохлоритом калия в эквивалентном количестве



Поэтому число миллилитров 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование выделившегося иода, отвечает объему кислоты, израсходованной на выделение иода, конечно, при условии точной децинормальности обоих растворов. В противном случае нужно установить соотношение между растворами кислоты и тиосульфата натрия или же привести их к объему точно 0,1 н. растворов.

Кислота, не израсходованная на нейтрализацию избытка щелочи и выделение иода гипохлоритом калия, оттитровывается 0,1 н. раствором щелочи.

Обозначим количество миллилитров раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование выделившегося иода, через A , а количество миллилитров раствора щелочи, пошедшего на обратное титрование избытка кислоты, — через B (оба раствора приведены к точно 0,1 н.). Тогда количество кислоты C , пошедшее на нейтрализацию свободной щелочи в 2 мл гипохлорита калия, составит

$$C = 50 - (A + B)$$

Отсюда определяем нормальность свободной щелочи раствора гипохлорита калия

$$N_1 = \frac{C \cdot 1}{2} = \frac{50 - (A + B)}{20}$$

Эта нормальность должна быть не меньше 0,098 н. и не больше 0,102 н. В этих условиях гипохлорит калия устойчив.

Нормальность раствора гипохлорита калия (по гипохлориту)

$$N = \frac{A}{20}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П., Лисицын В. И. Определение вольфрама химическим путем в полевых и лабораторных условиях. Госгеолыздат, 1943.
2. Голубцова Р. Б. Ж. *анал. хим.*, III, 118 (1948).
3. Карякин Ю. В., Ангелов И. П. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1955.
4. Кульберг Л. М. Синтезы органических реактивов для неорганического анализа. Госхимиздат, 1947.
5. Лурье Ю. Ю. Расчетные и справочные таблицы для химиков. Госхимиздат, 1947.
6. Платунов Б. А., Кириллова Н. М. Ученые записки ЛГУ, 54, 169 (1940).
7. Справочник химика Т. II. Госхимиздат, 1951.
8. Сырокомский В. С. Методы анализа железных и марганцевых руд. Металлургиздат, 1950.
9. Щербов Д. П., Сагалович И. И. Бюллетень ВИМС, № 1, 19 (1953).

АНАЛИЗ ПЕРУДНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Ниже рассматриваются методы анализа обширной группы нерудных ископаемых (силикаты, карбонатные породы, хлориды, сульфаты, фосфаты, фториды, бораты).

Раздел «Сера» включает методы определения различных форм серы как в нерудных, так и в рудных породах, а также определения содержания самородной серы.

СИЛИКАТЫ

1. ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Громадное большинство кристаллических силикатных пород имеет более или менее сложный минералогический состав; породы, состоящие в основном из одного минерала (мономинеральные породы), относительно редки.

Разнообразие минералов-силикатов велико, их число превышает 500 видов, распространенных в различной степени. Сложность минералогического состава и обилие видов минералов, составляющих силикатные породы, обуславливают широкие колебания их химического состава.

Средний состав силикатных пород вычислен из многочисленных анализов специально собранных проб, взятых с учетом распространенности пород; ниже приводятся полученные данные (в %):

SiO_2	59,83	MnO	0,10	CO_2	0,49
TiO_2	0,79	NiO	0,026	P_2O_5	0,29
ZrO_2	0,023	MgO	3,74	Cl	0,063
Al_2O_3	15,02	CaO	4,783	F	0,10
Cr_2O_3	0,048	BaO	0,10	S	0,10
$(\text{Ce}, \text{Y})_2\text{O}_3$	0,02	SrO	0,043	H_2O^+	1,42
V_2O_5	0,026	Na_2O	3,37	H_2O^-	0,48
Fe_2O_3	2,62	K_2O	3,05		
FeO	3,43	Li_2O	0,011		

По содержанию кремнезема полиминеральные изверженные силикатные породы могут быть разделены на пять групп.

1. *Ультракислые*, сильно пересыщенные кремневой кислотой, содержащие избыток кремнезема в виде кварца или в аморфной форме. Коэффициент

кислотности¹ для этих пород больше 4—5, а содержание кремнезема превышает 78%. К этой группе относятся аплитовые граниты, кварцевые кератофиты, грейзены, кварцолиты и другие породы.

2. *Кислые породы*, в меньшей степени пересыщенные кремнеземом, содержащие 65—78% SiO_2 . Сюда относятся граниты и гранититы, диориты, кварцевые порфиры, диориты-дациты, дациты, граносиениты.

3. *Средние породы*, в которых весь кремнезем связан и представлен силикатами с предельным содержанием SiO_2 55—65%. Сюда относятся сиениты, андезиты, порфиры, порфириты, трахиты, кварцевые диориты, андезито-дациты.

4. *Основные породы*, содержащие не насыщенные кремневой кислотой силикатные минералы с 38—55% SiO_2 . Сюда относятся: пироксениты, габбронориты, базальты, диабазы, нефелиновые габбро, габбро-сиениты, диориты, трахититы, нефелиновые сиениты.

5. *Ультраосновные силикаты*, сильно недосыщенные кремневой кислотой, содержащие кремнезема менее 38—40%. К этой группе принадлежат перидотиты, рудные габбро и пироксениты, нефелиновые базальты, мончикит, урит и другие породы. Коэффициент кислотности их меньше 1,30.

С точки зрения содержания других входящих в состав породы окислов эти группы могут быть в самых общих чертах охарактеризованы следующим образом. Ультракислые и кислые породы обычно бедны щелочноземельными металлами и вообще двухвалентными окислами, содержат 10—16% Al_2O_3 и 7—8% окислов щелочных металлов. Содержание двуокиси титана невысоко, а хром, никель, марганец обычно отсутствуют. Средние породы содержат в большинстве случаев высокий процент окислов алюминия и щелочных металлов, но часто также и значительное количество щелочноземельных металлов. Для основных и ультраосновных пород характерны высокое содержание окислов типа RO , пониженное (часто доходящее до нуля) содержание щелочных металлов и алюминия, наличие никеля, хрома и закисного железа. Ванадий приурочен в большей части к более бедным кремнеземом силикатам, а барий и стронций — к породам, богатым полевощпатными минералами. Литий чаще обнаруживается в породах с повышенным содержанием натрия.

В верхних слоях земной коры и на земной поверхности силикатные минералы изверженных пород разрушаются под воздействием механических и химических агентов. В результате получают отложения вторичных, так называемых *осадочных* пород.

Наиболее стойкий из породообразующих минералов — кварц. В результате разрушения остальных компонентов породы он образует рыхлые скопления (*пески*) или сцементированные различными веществами *песчаники*.

Из силикатных пород осадочного происхождения наибольшее распространение имеют *глинистые* породы, являющиеся продуктом разрушения алюмосиликатов. Они представляют очень тонкодисперсные образования весьма разнообразного состава. Характерным является присутствие гидратированных алюмосиликатов (каолинит, аллофан), нередко — вместе с тончайшими частицами кварца и других остатков изверженных пород, а также с гидроокислами железа. Содержание магния обычно невелико; кальций часто присутствует

¹ Коэффициентом кислотности называют отношение числа атомов кислорода кремнезема к числу атомов кислорода всех других элементов. Так, если вычисленная из анализа формула $(\text{R}_2\text{O} \cdot m\text{RO} \cdot n\text{R}_2\text{O}_3 \cdot g\text{SiO}_2)$, то коэффициент кислотности равен $\frac{2g}{1 + m + 3n}$.

в больших количествах в виде карбонатов (мергеля). Для многих глин типично повышенное содержание двуокиси титана, достигающее до 1% и более.

II. ЗАДАЧИ СИЛИКАТНОГО АНАЛИЗА И ЕГО ОБЪЕМ

Перед передачей породы на химический анализ желателен предварительный просмотр шлифа под микроскопом и спектральный анализ. Такое исследование часто позволяет упростить анализ, ограничив его определением лишь отдельных компонентов и, исходя из ориентировочного содержания их, правильно выбрать метод анализа и величину навесок. Это дает возможность также установить объем анализа, так как понятие полного анализа условно. Состав силикатной породы обычно выражают суммой окислов составляющих его элементов. В измеримых количествах в силикатах содержатся: SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , FeO , MnO , CaO , NiO , CoO , MgO , SrO , BaO , ZnO , CuO , K_2O , Na_2O , Li_2O , H_2O , P_2O_5 , S, SO_3 , C, CO_2 , F, Cl, N, B_2O_3 , BeO , TR (Terraе rareae — редкие земли), SnO_2 , $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$, Pb, Mo, W.

Жирным шрифтом отмечены окислы тех элементов, которые практически присутствуют в том или ином количестве во всяком силикате. Иное соотношение элементов могут иметь породы, основу которых составляют силикаты цветных и редких элементов; их анализ рассматривается в соответствующих разделах.

Обычный, или «нормальный», силикатный анализ включает определение элементов, окислы которых отмечены жирным шрифтом; остальные определения дополняются на основании данных минералогического исследования породы и спектрального анализа.

Анализы силикатных пород для целей минералогических и петрографических исследований обычно включают значительно большее число определяемых элементов (нередко до 23—25) и проводятся с повышенной точностью. Когда химический анализ служит для ориентировочного определения состава породы (или силикатного остатка руды), он нередко проводится в сокращенном объеме и для него обычно применяются ускоренные методы.

Для выполнения обычного силикатного анализа требуется 4—8 г исследуемого вещества. При недостатке материала (например при анализе минералов) это количество можно значительно уменьшить путем комбинирования определений, обычно выполняемых из отдельных навесок; однако такой ход анализа замедляет его выполнение. Некоторые схемы подобных анализов приводятся в конце настоящего раздела.

В обычном анализе определения комбинируются следующим образом:

1) из основной навески (0,5—1 г) определяют SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , иногда Cr_2O_3 , V_2O_5 , P; титан и общее содержание железа

определяют или из этой же навески или из навески для определения закисного железа;

2) из навески 0,5—1 г определяют щелочные металлы (K_2O , Na_2O , Li_2O); из этой навески можно определить и MnO ;

3) из навески 0,5—2 г определяют FeO ; из этой навески можно определить также Fe_2O_3 и TiO_2 .

Остальные элементы, как правило, определяются из отдельных навесок.

Обычно в «основной навеске» последовательно выделяют кремнезем, сумму гидроксидов алюминия, железа, титана и др., кальций и магний. Для ускорения анализа иногда раствор после отделения кремневой кислоты переносят в мерную колбу и отбирают пипеткой аликвотные части для отдельных определений.

Точность анализа при этом обычно несколько снижается за счет ошибок при отмеривании и уменьшения навески для отдельных определений.

Сумма результатов анализа должна быть близка к 100%; при полном анализе, проведенном с достаточной точностью, сумма должна находиться в пределах 99,5—100,75%. Если одновременно с анализом исследуемой пробы не проводился холостой опыт со всеми применявшимися реактивами, фильтрами и т. д., то сумму результатов анализа, превышающую 100%, следует считать более правильной, учитывая неизбежные загрязнения.

Пониженные результаты анализа иногда объясняются присутствием в породе элементов, которые могут быть пропущены при обычном ходе анализа (бор, фтор, цинк и др.).

Следует иметь в виду, что ряд определений силикатного анализа может дать компенсирующие друг друга ошибки. К таким определениям относятся MgO и CaO , K_2O и Na_2O , FeO и Fe_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , P_2O_5 при определении Al_2O_3 «по разности».

III. РАЗЛОЖЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРОД

1. РАЗЛОЖЕНИЕ КИСЛОТАМИ

Некоторые силикатные минералы (например нефелин, группа содалита) полностью разлагаются соляной или азотной кислотой; большинство силикатных минералов и пород кислотами не разлагаются или разлагаются неполно. На практике разложение силикатов соляной или азотной кислотой применяется относительно редко. Это имеет место лишь при анализе некоторых минералов и в тех случаях, когда надо отделить разлагаемые кислотами минералы от неразлагаемых. Серная кислота применяется еще реже вследствие трудной растворимости некоторых сульфатов.

Разложение соляной кислотой для целей валового анализа силикатной породы описано на стр. 83.

Разложение породы плавиковой кислотой, обычно в смеси с серной или хлорной кислотой, применяется для различных определений, а также в тех случаях, когда кремнезем определяется из отделимой навески (например в породах с очень высоким содержанием SiO_2 , как пески или кварциты). Смесь плавиковой и серной кислот разлагает почти все силикаты, с удалением кремния в виде SiF_4 ; исключения представляют топаз, сподумен, минералы группы силлиманита (Al_2SiO_5), некоторые турмалины и др.

Навеску 0,5—2 г смачивают в платиновом тигле или чашке водой, прибавляют 0,5—2 мл конц. H_2SO_4 и затем, в зависимости от величины навески, 10—20 мл HF . Перемешивают смесь шпателем или толстой проволокой (при больших навесках) и слабо нагревают под тягой. Когда порода разложится, усиливают нагрев, доводят до густых паров серной кислоты и выдерживают в этих условиях 10—15 мин. Затем чашку охлаждают, омывают стенки холодной водой, добавляя серную кислоту, если масса после выпаривания загустела, и снова выпаривают до удаления большей части серной кислоты (не досуха, иначе могут образоваться труднорастворимые основные соли). К остатку по охлаждению прибавляют холодную воду, размешивают и нагревают до растворения основных солей.

2. РАЗЛОЖЕНИЕ СПЛАВЛЕНИЕМ ИЛИ СПЕКАНИЕМ

Сплавление с карбонатами щелочных металлов

Сплавление с карбонатами щелочных металлов является основным методом разложения силикатных пород. Чаще всего применяется сплавление с содой; сплавление с карбонатом калий-натрия проводится обычно для определения летучих компонентов (фтор, хлор), так как точка плавления этого карбоната ниже. Вследствие более низкой температуры плавления карбонат калий-натрия разлагает некоторые силикаты менее полно.

При сплавлении с содой одновременно окисляются некоторые элементы; для более полного окисления иногда добавляют селитру или хлорат калия. Окислитель добавляют для предохранения тигля от порчи, если в породе присутствуют восстановители, а также в тех случаях, когда необходимо полностью перевести данный компонент в высший окисел. Количество добавляемого окислителя колеблется, в зависимости от состава породы, от нескольких крупинок до 0,5 г. В присутствии селитры тигли в некоторой степени разъедаются, поэтому лучше применять минимальное количество ее. Селитра понижает температуру плавления соды.

Применяемая для полного анализа сода должна быть испытана на кремнезем, алюминий, железо, кальций, магний. Если содержание примесей в сумме не превышает 2 мг на 5 г Na_2CO_3 — при расчете анализа вносятся поправки; если примесей больше — сода

может применяться только для отдельных определений, где эти примеси не имеют значения.

Ход сплавления. Навеска 0,5—0,8 г тщательно измельченной породы смешивается в платиновом тигле с 5—6 частями соды (если надо, с добавкой селитры). При анализе основных пород количество соды должно быть не ниже шестикратного по отношению к навеске. Смешивание производится сухой стеклянной палочкой в самом тигле. Если сплавление ведется на горелке, тигель со смесью нагревают так, чтобы сперва была раскалена лишь одна сторона тигля; когда смесь расплавится, передвигают горелку на другую сторону. Только когда смесь с боков тигля расплавится и осядет, нагревают дно тигля, иначе несплавившаяся смесь может шапкой подняться вверх и ее значительно труднее будет сплавить.

При сплавлении в муфеле, дно которого покрывают листом асбеста, тигель ставят сначала в негорячую часть его, а когда смесь спечется, передвигают его глубже. В муфельных печах с температурой нагрева около 800° удается сплавлять породу только с карбонатом калий-натрия. Следует иметь в виду, что тигли при сплавлении в муфеле разрушаются в большей степени, чем на горелке; часто тигель выше поверхности сплава покрывается коричневатым налетом. Поэтому не следует держать тигель со сплавом в муфеле слишком долго. Тигель надо ставить в предварительно нагретый муфель и не оставлять в остывающем муфеле.

Сплавление обычно продолжается 20—40 мин., конец сплавления определяется по прекращению выделения пузырьков углекислого газа. Крышку снимают и наклоняют тигель так, чтобы сплав занял часть дна и стенки; при этом он легко отделяется при залипании тигля водой. Иногда (особенно если предполагается водная вытяжка сплава) удобно, взяв тигель щипцами за край, вращением распределить сплав по стенкам тонким слоем.

Следует обращать внимание на цвет сплава, так как по интенсивности зеленой или синей окраски можно судить о примерном содержании в нем марганца (если в составе силиката не слишком много железа).

Если водная вытяжка сплава окрашена в зеленый цвет, при подкислении переходящий в розовый, то это свидетельствует о наличии марганца; желтый цвет вытяжки указывает на присутствие хрома.

Если не предполагается отдельного анализа водной вытяжки, то чайку или стакан накрывают часовым стеклом и прибавляют соляную (или другую) кислоту. Остаток сплава в тигле и брызги на крышке также растворяют в разбавленной кислоте и присоединяют к основному раствору. Нельзя приливать соляную кислоту к сплаву (или остатку сплава) в тигле до его выщелачивания водой, если в сплаве имеется марганец (голубой или зеленый цвет) или если сплавление проводилось с добавкой селитры, так как при этом может выделяться хлор, растворяющий платину.

После разложения сплава кремневая кислота выделяется в виде студенистых белых хлопьев. Если при надавливании палочкой обнаруживаются частицы, имеющие вид песчинок, то это указывает на неполноту сплавления навески. В этих случаях осадок кремневой кислоты, полученный после выпаривания (стр. 81), следует осторожно озолить и еще раз сплавить. Однако, если позволяет количество материала, лучше взять новую навеску, так как при сплавлении легкий осадок кремнезема всплывает и возможны потери.

Освобожденный от сплава тигель следует прокалить и убедиться в том, что на его внутренней поверхности нет темного налета (так называемой «болезни тигля»). Такой налет часто появляется при сплавлении богатых железом силикатов, в особенности если железо находится в них в форме закиси. Однако и окисное железо, восстанавливаясь в процессе сплавления, также может дать налет. В особенности легко налет образуется, если сплавление ведется при слишком высокой температуре. Если в тигле обнаружен налет, необходимо прокипятить в нем соляную кислоту (1:1) и присоединить ее к главному раствору. Пустой тигель следует снова прокалить и, если налет не исчез, обработку соляной кислотой повторить. Предотвращение образования налета может быть достигнуто предварительным (до сплавления) прокаливанием навески;¹ некоторую помощь оказывает и прибавление к смеси до сплавления нескольких кристалликов соды. Для богатых железом пород следует рекомендовать предварительную обработку навески концентрированной соляной кислотой и выпаривание досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой, нагревают и разбавляют водой. Нерастворимую часть, обычно сильно обедненную железом, отфильтровывают, промывают, по сжигании фильтра сплавляют с содой, как обычно, и раствор сплава присоединяют к солянокислой вытяжке.

Сплавление с бурой

Бура представляет один из самых эффективных плавней: она разлагает даже такие стойкие минералы, как касситерит, хромит, корунд. Обычно бура применяется в смеси с содой.

Недостатком этого плавня является необходимость удаления введенного бора перед большинством определений; поэтому сплавление с бурой при полных анализах применяется редко, главным образом для разложения таких стойких минералов, как циркон, корунд, шпинели. Сплавление с бурой описано в разделах «Цирконий» и «Алюминий».

¹ Налет на стенках тигля может заключать значительные количества железа. Следует также иметь в виду, что в результате обработки соляной кислотой в раствор может перейти заметное количество платины.

Сплавление с едкими щелочами или перекисью натрия

Сплавление со щелочами или перекисью натрия в силикатном анализе применяется редко, лишь для отдельных определений. Недостатком метода является необходимость пользования серебряными, никелевыми или железными тиглями; при этом в раствор вводятся соли посторонних металлов. Работа с этими плавнями изложена в разделах, посвященных рудному анализу.

Разложение спеканием

Спекание навески с малым количеством соды по опыту лаборатории ВСЕГЕИ дает очень хорошие результаты при анализе железистых силикатов. Спек легко отделяется от тигля; тигель при спекании совершенно не страдает. Выполнение спекания подробно описано на стр. 301. Имеются указания, что спекание не всегда удается, если порода содержит значительные количества хрома или никеля.

Спекание с карбонатом кальция и хлоридом аммония широко применяется при определении щелочных металлов.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

В ходе полного анализа кремнезем, как уже было сказано, определяется из «основной навески», разложенной сплавлением с карбонатами щелочных металлов. Образующиеся при этом силикаты щелочных металлов разлагаются кислотами с выделением коллоидной кремневой кислоты. Для количественного выделения последней в осадок ее необходимо обезвожить, что достигается выпариванием с кислотами. Чтобы более или менее полно выделить кремневую кислоту, следует произвести выпаривание с подсушиванием остатка (или выпаривание с серной кислотой до паров). При выпаривании с соляной или азотной кислотой около 1—2% кремневой кислоты может после первого высушивания остаться в растворе; для ее выделения фильтрат от главного осадка выпаривают вторично. Однако и после этой обработки кремневая кислота выделяется не вполне количественно. Осадок кремневой кислоты обычно загрязнен примесями, в особенности при высоком содержании титана и других элементов, соли которых легко гидролизуются.

Кремневая кислота из раствора выделяется быстрее при добавлении раствора желатинны.¹ При этом отпадает необходимость в полном удалении кислоты; раствор выпаривается только до влажных солей. Количество примесей в осадке кремневой кислоты

¹ Применение желатинны впервые предложено К. М. Тимофеев (Зав. лаб., 3, 19 (1933)).

меньше, чем при высушивании с кислотами. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, приводимый ниже вариант желатинового метода дает более полное выделение кремниевой кислоты, чем длительное настаивание с кислотой перед прибавлением желатины, рекомендуемое ГОСТ, значительно превосходя этот метод и по скорости выполнения. В лаборатории ВСЕГЕИ отделение кремневой кислоты с желатиной применяется при всех силикатных анализах, если только почему-либо не надо избегать введения органических веществ.

Оставшаяся в растворе кремневая кислота выделяется при осаждении гидроокисей полуторных окислов аммиаком или пиридином. При точном анализе этот «дополнительный кремнезем» определяется и присоединяется к основному. Следует иметь в виду, что остаток кремневой кислоты может не выделиться полностью, если количество алюминия, железа, титана недостаточно (кварциты, пески).

1. ВЫДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ВЫПАРИВАНИЕМ С КИСЛОТАМИ

Растворение сплава и выпаривание с кислотой проводятся в фарфоровых или платиновых чашках. Не следует употреблять чашек с сильно поврежденной глазурью. Солянокислые растворы, содержащие большие количества железа, а также растворы сплава, полученного сплавлением навески с добавкой селитры, нельзя выпаривать в платиновых чашках.

Ход анализа. Полученный, как описано на стр. 78, сплав растворяют в соляной кислоте в фарфоровой (или платиновой) чашке под стеклом, ускоряя процесс растворения осторожным раздавливанием кусочков сплава стеклянной палочкой с пестикообразным утолщением на конце. Когда сплав разложится, стекло снимают, обмывают водой и раствор выпаривают на водяной бане (или плитке) досуха. Под конец выпаривания полезно перемешивать сиропообразную жидкость пестиком-палочкой, а по высушивании растирать ею сухой остаток, однако не сильно надавливая, чтобы не поцарапать чашку. Подсушивание чашки с остатком в термостате при 110° способствует полноте выделения кремневой кислоты. Не следует перегревать остаток на плитке (выше $110-120^\circ$), а тем более на горелке, как это иногда делают, так как при этом возможны потери из-за летучести некоторых хлоридов и возможного образования соединений кремния и трудно растворимых в кислотах основных солей железа и других металлов.

Остаток смачивают соляной кислотой (1:1), дают постоять 5—10 мин. и если при этом сохраняется бурый цвет (основные соли железа), то массу некоторое время нагревают. Затем ее заливают кипящей водой, перемешивают, через несколько минут отфильтровывают кремневую кислоту и промывают горячей водой до полного отмытия хлоридов. Когда весь осадок перенесен на фильтр, чашку

обтирают кусочком беззольной фильтровальной бумаги, который также помещают на фильтр.

Фильтрат всегда содержит некоторое количество кремневой кислоты, поэтому операцию выпаривания повторяют (в той же чашке) до полного удаления соляной кислоты.

Остаток, смоченный, как и в первый раз, соляной кислотой, обрабатывают водой и отфильтровывают кремневую кислоту. При промывании осадков кремневой кислоты фильтрат иногда мутнеет, но этого не следует бояться, так как помутнение является результатом гидролитического разложения солей, главным образом титана, и характерно для богатых титаном основных пород.

Второй осадок, содержащий кремневую кислоту, обычно незначителен и окрашен в более темный цвет.

Оба фильтра с осадками кремневой кислоты помещают во взвешенный платиновый тигель и осторожно озолотят их, не давая бумаге фильтра вспыхнуть, чтобы частицы кремнезема не были увлечены газообразными продуктами горения. Не следует сушить фильтры до озолотения, а если они высохли, то перед помещением в тигель для озолотения следует смочить их несколькими каплями воды. Когда закончится озолотение фильтров, осадки сильно прокалывают; температура прокалывания должна быть возможно более высокой (не ниже 900°). Прокалывание ведется в течение 20—30 мин. (после полного сгорания угля), повторные прокалывания — по 10—15 мин. Получающийся в результате прокалывания остаток должен быть снежно-белым и неоплавленным; оплавленные комки указывают на недостаточное промывание осадка кремневой кислоты. В случае неполного удаления солей щелочных металлов при промывании кремневой кислоты осадок нередко имеет сероватый оттенок, так как соли защищают уголь от полного сгорания. Для проверки степени чистоты осадок смачивают несколькими каплями воды и разведенной (1:2) серной кислоты, после чего приливают плавиковую кислоту в количестве, зависящем от веса кремнезема, но не более половины тигля. Кислоты осторожно выпаривают, остаток прокалывают, постепенно повышая температуру, и взвешивают. Он может содержать немного окисей алюминия, титана и железа вместе с весьма малым количеством солей щелочных металлов. Общий вес остатка обычно составляет 0,2—0,5%, от навески, но в породах, богатых титаном, остаток может оказаться большим. Если вес остатка превышает 1—2% при относительно невысоком содержании титана в породе, то точность результата для кремнезема может быть поставлена под сомнение. При этом можно предположить, что имело место недостаточное промывание осадка кремневой кислоты или неполное разложение силиката при сплавлении или, наконец, неполная отгонка кремневой кислоты при обработке плавиковой кислотой. Остаток после обработки кремнезема смесью плавиковой и серной кислот не следует принимать за сумму полуторных окислов. Остаток должен быть сплавлен с небольшим количеством соды или

пиросульфата калия, сплав растворен в подкисленной соляной кислотой воде и этот раствор должен быть присоединен к основному. Разница в весе тигля с прокаленным кристальным кремнеземом и тигля с остатком после выпаривания с плавиковой и серной кислотами равна весу кремнезема. Однако этот результат не является окончательным, так как часть кремневой кислоты (0,2—1%) остается в растворе и при дальнейшем ходе анализа попадает в осадок полуторных гидрооксидов.

Если силикат разлагается кислотой, то навеску 0,5—1 г помещают в чашку и по разложению соляной кислотой выделяют кремневую кислоту двукратным выпариванием, как это описано для сплава, или осаждением желатиной.

2. ВЫДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ЖЕЛАТИНОЙ

Значительно более быстрым является выделение кремневой кислоты желатиной. Сплавление навески и разложение сплава описаны на стр. 78. Когда разложение сплава закончится, раствор выпаривают до влажных солей. Если остаток солей доведен почему-либо до сухого состояния, то его смачивают несколькими миллилитрами соляной кислоты и избыток последней удаляют выпариванием. Затем в чашку приливают 5—7 мл 1% водного раствора желатины, перемешивают стеклянной палочкой и оставляют стоять минут пять. Затем прибавляют 15—20 мл горячей воды, растворяют соли, дают осесть кремневой кислоте и отфильтровывают осадок: фильтрование протекает быстро. Осадок промывают водой, подкисленной соляной или азотной кислотой, и переносят в платиновый тигель, после чего озоляют осадок, прокалывают до постоянного веса и проверяют на чистоту (стр. 82).

В фильтрат прибавляют 10 мл конц. HCl или HNO₃ и кипятят для разрушения оставшейся желатины.

3. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ «ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО» КРЕМНЕЗЕМА

Как указывалось выше, после отделения основной массы кремневой кислоты в солянокислом растворе остается некоторое ее количество. При последующем осаждении полуторных оксидов аммиаком кремневая кислота полностью выделяется в осадок. Осадок после прокалывания и взвешивания переносят в коническую колбу емкостью 50—100 мл и приливают, в зависимости от величины осадка, 10—30 мл H₂SO₄ (1 : 2). Колбу закрывают небольшой воронкой и нагревают, не доводя до кипения жидкости, до тех пор, пока осадок не растворится. Нерастворенным остается только небольшой белый хлопьевидный осадок кремнезема. Иногда, при особенно высоком содержании оксидов алюминия и титана, для полного растворения приходится выпаривать раствор до появления паров

серной кислоты. Раствор охлаждают, осторожно разбавляют 30—40 мл воды и нагревают для растворения основных солей. Осадок кремнезема отфильтровывают, промывают горячей водой, озоляют и прокаливают в платиновом тигле до постоянного веса. Кремнезем испытывают на чистоту выпариванием с 2—3 каплями H_2SO_4 (1 : 2) и 5—10 каплями HF . Найденный вес «дополнительного» кремнезема прибавляют к весу основного кремнезема. При расчете содержания суммы полуторных окислов вес «дополнительного» кремнезема вычитается.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В ПРИСУТСТВИИ ФТОРА И БОРА

В присутствии фтора часть SiO_2 может теряться в виде SiF_4 . При небольших количествах фтора с этой потерей можно не считаться. При содержании в породе фтора более 0,5% метод определения SiO_2 приходится изменять.

Фтор связывают борной кислотой в виде HBF_4 ; при последующем выпаривании фтор удаляется в виде BF_3 . Избыток борной кислоты из раствора необходимо удалить, так как он помешает дальнейшему анализу. Некоторое количество бора попадает в осадок кремневой кислоты и при обработке плавиковой и серной кислотами бор улетучивается, что приводит к завышенным результатам для кремнезема. Оставшийся в растворе бор может исказить результаты анализа для полуторных окислов.

Ход анализа. Содовый сплав растворяют в соляной кислоте, насыщенной борной кислотой, и раствор выпаривают почти досуха. Затем, для удаления бора, прибавляют 10—20 мл спирта (лучше метилового) и вновь выпаривают.¹ Добавление спирта и выпаривание следует повторить 3—4 раза, смачивая каждый раз остаток соляной кислотой. Далее кремневую кислоту определяют обычными методами (двукратным выпариванием или осаждением с желатиной).

При высоком содержании фтора (целые проценты) следует определять кремнезем и фтор из одной навески (стр. 265).

При анализе борсодержащих минералов и пород (турмалин, аксинит) после сплавления бор удаляют выпариванием с соляной кислотой и спиртом.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В ПОРОДАХ С ВЫСОКИМ ЕГО СОДЕРЖАНИЕМ

При анализе песков, кварцитов и других кремнеземистых пород следует иметь в виду, что кремневая кислота, прошедшая в фильтрат от основного осадка, может полностью не выделиться с гидро-

¹ Удаление бора достигается полнее обработкой высушенного остатка абсолютным метиловым спиртом, насыщенным сухим хлористым водородом (стр. 238).

окисями железа и алюминия, если количество их недостаточно. В этом случае для полного осаждения кремневой кислоты необходимо добавить соли алюминия или железа в качестве соосадителя.

Значительно скорее и достаточно точно определение кремнезема может быть выполнено прямой отгонкой четырехфтористого кремния путем обработки прокаленной навески плавиковой и азотной кислотами.¹

Ход анализа. Тонко измельченную навеску прокаливают в платиновом тигле до постоянного веса. К остатку приливают 2 мл конц. HNO_3 , не содержащей хлора, и 5—6 мл HF (проверенной на содержание нелетучего остатка). Тигель закрывают крышкой и нагревают в течение 20 мин. на плитке, не доводя жидкость до кипения. Затем снимают крышку, обмывают ее над тиглем азотной кислотой (1:1) и медленно выпаривают содержимое тигля досуха. Иногда для полного разложения пробы добавляют еще 1—2 мл HNO_3 и 4—5 мл HF и повторяют выпаривание. Сухой остаток обрабатывают 3 мл HNO_3 и опять выпаривают досуха. Такую обработку повторяют три раза, чтобы обеспечить полное удаление фтора; затем тигель с сухим остатком нагревают на плитке под тягой до прекращения выделения окислов азота, после чего сильно прокаливают в течение 10 мин. и взвешивают. Разность между весом прокаленной навески и остатка после обработки кислотами дает вес кремнезема.

Метод дает хорошие результаты при отсутствии в пробе силикатов щелочных металлов. Так как кристаллический кремнезем (кварц) поддается действию плавиковой кислоты значительно труднее, чем аморфная кремневая кислота, проба должна быть тонко растерта.

Если в пробе отсутствуют щелочные и щелочноземельные металлы, то вместо азотной кислоты можно применять серную; сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов не разлагаются прокаливанием и могут явиться причиной ошибок для кремнезема.

Если в остатке подозревается наличие сульфатов щелочных или щелочноземельных металлов, его следует сплавить с содой, сплав выщелочить водой и в подкисленной вытяжке определить сульфатную серу (стр. 179). Найденная величина трехоксида серы должна быть прибавлена к величине кремнезема.

6. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КРЕМНЕЗЕМА

Метод определения кремнезема не является точным. Параллельные анализы расходятся в пределах $\pm 0,1$ — $0,2\%$ к навеске; нередко расхождения превосходят эти величины.²

Причины преувеличенных результатов содержания кремнезема следующие.

¹ ГОСТ 2642—53.

² По ГОСТ 2642—53 в пределах одной лаборатории допустимы расхождения $\pm 0,3\%$.

1. Присутствие в пробе бора и вольфрама. Как указывалось на стр. 84, бор остается с кремнеземом после прокаливании навески и улетучивается при последующей обработке остатка плавиковой и серной кислотами, тем самым уменьшая вес остатка. В присутствии вольфрама прокалывание остатка после отгонки четырехфтористого кремния следует проводить при температуре не выше 800°.

2. Пользование чашками с поврежденной глазурью, отдающими при выпаривании с кислотой часть кремнезема.

3. Недостаточно высокая температура при прокаливании кремневой кислоты; прокалывание следует вести при температуре не ниже 900°, лучше при 1000°.

4. Потери от разбрызгивания при неосторожном выпаривании с плавиковой и серной кислотами и последующем прокаливании остатка вызовут преувеличенную цифру содержания для кремнезема.

Чаше получаются пониженные результаты для кремнезема; причины этого следующие.

1. Неполное выделение кремневой кислоты, остающейся в осадке полуторных окислов, если определение «дополнительного» кремнезема не производилось.

Пониженные результаты для кремнезема часто вызываются длительным выдерживанием осадка кремневой кислоты с соляной кислотой перед фильтрованием.

2. Неполное разложение породы при сплавлении, если в породе присутствуют щелочные или щелочноземельные металлы. Недоразложенные частицы попадут в осадок кремневой кислоты; после обработки плавиковой и серной кислотами они дадут сульфаты, неразлагаемые прокалыванием. Вес остатка, после удаления кремния в виде летучего фторида, будет увеличен за счет образовавшихся сульфатов и это понизит результаты содержания кремнезема.

3. Неполное отмывание хлоридов щелочных металлов при промывании осадка кремневой кислоты, приводящее к образованию сульфатов. Если соли щелочных металлов не отмывы, осадок кремневой кислоты получается сероватый.

4. Неосторожное озоление осадка кремнезема, что может повлечь за собой потерю части осадка кремневой кислоты.

Ошибка от неполного выделения кремневой кислоты может компенсироваться ошибкой в определении алюминия и поэтому может быть не замечена аналитиком; остальные ошибки отражаются на сумме результатов анализа.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

После выделения кремневой кислоты иногда приходится обрабатывать раствор сероводородом для удаления тяжелых металлов или платины, перешедшей в раствор при сплавлении или выпаривании

в платиновой чашке. Металлы сероводородной группы в силикатах встречаются редко. Платину выделяют, если сплавление велось с добавкой большого количества селитры или растворение сплава проводилось без предосторожностей, указанных на стр. 78. В большинстве случаев обработка сероводородом опускается.

Следующей стадией анализа основной навески является выделение элементов, осаждаемых аммиаком. За этой группой с давних времен утвердилось название «полуторные окислы». Это название не совсем правильно, так как кроме Al_2O_3 и Fe_2O_3 в осадок входят двуокиси титана и циркония, фосфат-ион и др.

Выделение основано на том, что гидроокиси алюминия, железа и др. осаждаются при $pH \sim 6,5$ и таким образом отделяются от кальция и магния.

Для осаждения чаще всего применяется аммиак в присутствии аммонийных солей. При высоком содержании марганца, никеля и кобальта необходимо более точно регулировать pH . В этих случаях применяют осаждение пиридином или способом гидролиза уксуснокислых или янтарнокислых солей. Эти методы подробно описаны в разделах «Никель и его руды» и «Кобальт и его руды». Марганец при обычном его содержании (десятые и сотые доли процента) почти целиком попадает в осадок магния; при полном анализе на его содержание в магнии вводят поправку. Ход анализа при повышенном содержании марганца приводится на стр. 123.

Здесь мы даем обычный ход анализа с отделением полуторных окислов аммиаком. Осаждение проводят в присутствии аммонийных солей, которые создают с аммиаком буферную смесь и, кроме того, способствуют коагуляции осадка. Избытка аммиака следует избегать, так как при этом магний соосаждается с осадком гидроокисей, а алюминий частично переходит в раствор. Подходящим индикатором для регулирования реакции среды является метиловый красный. При применении аммиака, содержащего карбонаты, а также в присутствии больших количеств сульфатов и фосфатов осадок гидроокисей может быть загрязнен кальцием.

Объемистый осадок гидроокисей склонен забивать поры фильтра, особенно при высоком содержании алюминия. Раствор следует фильтровать горячим, фильтр все время держать заполненным; если дать раствору полностью стечь, фильтрование резко замедляется. Поэтому даже при массовой работе не следует начинать фильтровать сразу много проб, так как это поведет к потере времени. Полезно производить осаждение и фильтрование в присутствии бумажной массы или остатков фильтра, что улучшает последующее фильтрование и прокаливание осадка.

Промывают осадок горячим раствором аммонийной соли, сбивая осадок к вершине фильтра.

Небольшие количества алюминия, которые могут перейти в фильтрат, выделяют выпариванием раствора.

Для полного отделения щелочноземельных металлов осадок следует растворить в кислоте и вновь пересадить (кроме случаев технического анализа, проводимых с пониженной точностью).

При значительном содержании алюминия осадок следует прокаливать при возможно более высокой температуре. При 1200° окись алюминия переходит в кристаллический, не гигроскопичный α -глинозем. На практике такая температура не всегда может быть достигнута. Прокаленная при более низкой температуре окись алюминия очень гигроскопична. Для осадков с высоким содержанием алюминия необходим платиновый тигель, если прокаливание ведут на горелке; прокаливание в муфеле можно проводить и в фарфоровом тигле.

Для обезвреживания окиси железа высокая температура (1200°) не требуется. При прокаливании все время должна быть окислительная атмосфера, в особенности при невысоком содержании алюминия. Иначе при высокой температуре может образоваться Fe_2O_4 . Это можно заметить по переходу цвета осадка из красно-бурого в сероватый или черный. Обратное окисление до Fe_2O_3 совершается с большим трудом. Полное окисление железа до окиси проходит лучше, если осаждение проводилось с бумагой. Если основную массу осадка составляет железо, не следует применять платиновых тиглей.

1. ОСАЖДЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ПЛАТИНЫ СЕРОВОДОРОДОМ

Фильтрат после выделения кремневой кислоты нагревают до $70-80^\circ$ и пропускают через него ток сероводорода в течение 20—30 мин. Осадок отфильтровывают и промывают сероводородной водой, подкисленной соляной кислотой. Фильтрат кипятят до удаления запаха сероводорода, окисляют восстановленное сероводородом железо прибавлением 2—3 мл HNO_3 или 3% раствора H_2O_2 , после чего кипятят. В случае окисления перекисью водорода раствор следует кипятить до исчезновения появившейся желтой окраски (титан).

При отсутствии металлов сероводородной группы и заметных количеств перешедшей в раствор платины¹ осаждение сероводородом не проводится.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

К фильтрату после отделения кремневой кислоты (или после удаления сероводорода) прибавляют 5 мл конц. HCl для того, чтобы при последующем осаждении аммиаком обеспечить образование достаточного количества аммонийных солей. Большую часть

¹ Указанием на необходимость выделения платины является потеря в весе тигля, в котором проводилось сплавление.

кислоты на холоду нейтрализуют аммиаком, не содержащим карбонатов, и слабокислый раствор нагревают до кипения. Затем осторожно (из капельницы) прибавляют раствор аммиака до перемены цвета индикатора метилового красного; если содержание железа велико и перемену окраски трудно наблюдать, добавляют аммиак до едва заметного запаха.

Осадку гидроокисей дают отстояться в течение нескольких минут и раствор фильтруют горячим через неплотный беззольный фильтр, стараясь не переносить осадка на фильтр и держа фильтр заполненным. Затем осадок промывают 3—4 раза горячим 2% раствором NH_4NO_3 , нейтрализованным аммиаком по метиловому красному, и переносят осадок на фильтр. После того как осадок промыт на фильтре, его смывают струей воды из промывалки обратно в стакан, где производилось осаждение. Фильтр промывают горячей разведенной азотной (или соляной) кислотой, чтобы растворить оставшиеся на нем частицы осадка,¹ и основной осадок в стакане растворяют в той же кислоте, прибавляя избыток кислоты около 5 мл. Раствор, имеющий объем около 100—150 мл, нейтрализуют на холоду аммиаком, затем нагревают до кипения и осаждают гидроокиси, как и в первый раз. Следует иметь в виду, что при наличии в растворе одновременно азотной и соляной кислот метиловый красный быстро разрушается, изменение окраски следует наблюдать в месте падения капли раствора индикатора. При переосаждении лучше добавить мацерированной бумаги или переосаждать осадок вместе с остатками фильтра.

Осадок гидроокисей по отстаивании фильтруют (если осадок смывался с фильтра, то через тот же фильтр, что и в первый раз) и промывают 2% раствором NH_4NO_3 до отрицательной реакции на хлор-ион в десяти каплях стекающей с воронки жидкости (подкисленной каплей азотной кислоты).

Соединенные фильтраты выпаривают до объема 300—350 мл, добавляют аммиак до слабого запаха и дают немного постоять.

Иногда при этом выпадает небольшой осадок гидроокиси алюминия, в особенности если не были соблюдены условия осаждения и промывания осадка гидроокисей. Осадок следует отфильтровать и присоединить к основному; если в породе много кальция, то он может выпасть в виде карбоната; в этом случае осадок лучше переосадить.

Осадок гидроокисей подсушивают, озолотят во взвешенном платиновом или фарфоровом тигле и прокалывают при возможно более высокой температуре, если он содержит много алюминия. Когда осадок представляет в основном окись железа, достаточно прокалывать его при температуре 800°. Прокаливание ведется до постоянного веса. При высоком содержании железа постоянство веса до-

¹ Еще лучше обработать осадок кислотой в присутствии фильтра, стремясь при этом измельчить фильтр.

стигается нескоро вследствие медленного окисления закись-окиси железа. Как уже отмечалось, окисление идет значительно скорее, если при переосаждении гидроокиси добавлялась бумажная масса.

Прокаленный остаток состоит из Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , небольшой части имеющегося в породе марганца (Mn_3O_4), V_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , фосфата и окислов редкоземельных элементов. Кроме того, остаток всегда содержит некоторое количество кремнезема — 0,10—0,25%, а иногда даже больше.

При обычном силикатном анализе принимается, что остаток состоит из Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 и примесей SiO_2 и Mn_3O_4 (иногда P_2O_5). В случае более полного анализа остальные компоненты остатка определяются из отдельных навесок.

При точном анализе остаток растворяют в серной кислоте, выделяют и определяют «дополнительную» кремневую кислоту (стр. 83).

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ

В лаборатории ВСЕГЕИ при полном анализе силиката принято определять общее содержание железа и титана из навески для закисного железа (стр. 100). При ускоренных анализах железо определяют из аликвотной части фильтрата после выделения кремневой кислоты. Можно определить железо и титан также из осадка полуторных окислов. Для этого используют фильтрат от осадка «дополнительного» кремнезема. Остаток после обработки плавиковой и серной кислотами сплавляют и раствор сплава присоединяют к основному. Если «дополнительный» кремнезем не определяется, прокаленный осадок полуторных окислов растворяют в серной кислоте или сплавляют (в фарфоровом или платиновом тигле) с десятикратным количеством пиросульфата калия.

Если в осадке преобладает железо, сплавление проходит очень быстро. При высоком содержании алюминия проводить сплавление сначала следует при слабом нагревании (только до расплавления соли). При слишком быстром повышении температуры полного сплавления окиси алюминия не достигается. Сплав растворяют в горячей воде, подкисленной серной кислотой.

Определение железа

Железо, в зависимости от его содержания, определяют колориметрическим путем (с сульфосалициловой кислотой или роданидным методом) или объемным методом.

Эти методы изложены в разделе «Железо и его руды».

Определение титана

Содержание титана в силикатных породах очень редко превышает 3—4%; его определяют колориметрическим методом.

Подготовка раствора. Если железо определяют колориметрическим методом, раствор, содержащий железо и титан, доводят до определенного объема (100—200 мл) и определяют оба элемента из отдельных аликвотных частей. Если железо определяют восстановлением сероводородом и титрованием перманганатом образовавшегося двухвалентного железа, определение титана производят в растворе после титрования. При бихроматном или комплексометрическом методе определения железа сначала определяют титан, затем кипячением удаляют перекись водорода и определяют железо. Если в осадке полуторных окислов присутствует ванадий или большие количества хрома, их необходимо отделить. В этих случаях осадок сплавляют с содой, сплав выщелачивают водой и отфильтровывают содную вытяжку, содержащую хром и ванадий. Остаток растворяют в 5% растворе H_2SO_4 .

Колориметрирование. К подготовленному раствору прибавляют по каплям 3% раствор H_2O_2 , пока желтая окраска не перестанет усиливаться, и разбавляют его до определенного объема. Затем интенсивность окраски сравнивают с окраской стандартного раствора титана в колориметре системы Дюбоска (или иной конструкции) или же измеряют ее с помощью фотоколориметра.

Для колориметрирования требуются два стандартных раствора: для более бедных титаном пород — содержащий 0,002 г TiO_2 в 100 мл раствора и для богатых пород — содержащий 0,004—0,005 г TiO_2 в 100 мл раствора.

При визуальном определении титана расчет производится по формуле

$$\% TiO_2 = \frac{TVh_{ст}}{ah_{исп}}$$

- где T — содержание TiO_2 в 100 мл стандартного раствора, г;
 V — объем испытуемого раствора, мл;
 $h_{ст}$ — высота столба стандартного раствора, мм;
 $h_{исп}$ — высота столба испытуемого раствора, мм;
 a — навеска, г.

Подробно об условиях колориметрирования и о фотоколориметрическом определении титана см. раздел «Титан».

Определение алюминия

Содержание алюминия при обычном силикатном анализе узнается по разности: из суммы полуторных окислов, полученной прокаливанием осадка, вычитают содержание окисей железа и титана, определенных прямым путем. Следует также вычесть «дополнительный» кремнезем и марганец (в виде Mn_2O_3), определенный по разности между общим его содержанием и количеством, найденным в осадке пирофосфата магния.

При значительном преобладании в породе железа над алюминием следует предпочесть прямое определение алюминия одним из

методов, приведенных в разделе «Железо и его руды», или колориметрическим методом (стр. 253).

Определение алюминия является наименее точным из всех определений силикатного анализа. При определении по разности за алюминий могут быть приняты другие элементы, входящие в состав осадка полуторных окислов (P_2O_5 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZrO_2 и др.); наибольшую ошибку могут дать P_2O_5 и SiO_2 , если их содержание в этом осадке не определялось. При несоблюдении точных условий осаждения в осадке полуторных окислов могут находиться также кальций и магний.

С другой стороны, часть алюминия может пройти в фильтрат, в особенности при чрезмерном избытке аммиака или при промывании осадка гидроокисей водой. Алюминий осаждается аммиаком не только в присутствии фтора. Это особенно следует учитывать при определении алюминия (суммы полуторных окислов) из отдельной навески, разложенной плавиковой и серной кислотами. На полноту удаления фтора должно быть обращено самое серьезное внимание. Источниками ошибок могут явиться также недостаточная температура прокаливании и гигроскопичность осадков окиси алюминия, полученных при температуре ниже 1200° ; в этих случаях следует взвешивать осадок возможно быстрее, а тигель должен быть закрыт крышкой.

На результатах определения алюминия отражаются все ошибки, имевшие место при определении железа и титана; подробнее об этих ошибках см. на стр. 100.

Прямое определение алюминия слишком длительно для рядовых анализов, а точность определения снижается из-за большого числа операций при отделении мешающих элементов.

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

Определение кальция производится осаждением его оксалатом аммония в виде кристаллического осадка оксалата кальция. Если порода содержит стронций и барий, то в отсутствие сульфатов барий при двукратном осаждении кальция оксалатом аммония проходит в фильтрат и выделяется вместе с магнием в виде фосфата; стронций в этих условиях осаждается вместе с кальцием. Следует, однако, учитывать, что растворимость оксалата стронция больше, чем оксалата кальция.

Наиболее сложной задачей является разделение кальция и магния. Магний образует с оксалатом аммония растворимый в воде комплекс. Количество осадителя должно быть достаточно для того, чтобы не только полностью осадить кальций, но и комплексно связать весь магний.

Оксалат магния в сильной степени увлекается осадком кальция. Для предупреждения этого кальций выделяют из разбавленных подкисленных растворов, содержащих аммонийные соли, с последующей нейтрализацией аммиаком. При больших количествах магния при осаждении оксалата кальция раствор не следует кипятить и слишком долго давать отстаиваться осадку.

С другой стороны, комплексный оксалат магния действует растворяюще на оксалат кальция. Отсюда следует, что при малом содержании кальция и высоком содержании магния осадок оксалата может не выпасть. Такие соотношения (десятые и сотые доли процента окиси кальция и десятки процентов окиси магния) нередки в ультраосновных породах. В этих случаях кальций осаждают в виде фосфата вместе с магнием, затем растворяют осадок и отделяют кальций в виде сульфата; метод описан на стр. 97.

Ход анализа. Фильтрат от осадка гидроокисей, выпаренный до объема 300—350 мл, подкисляют соляной кислотой, нагревают до 70—80° и приливают 10—20 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. В присутствии метилового оранжевого раствор нейтрализуют аммиаком до перемены цвета индикатора или до слабого запаха. Раствору с осадком дают стоять в тепле 2—3 часа, после чего осадок отфильтровывают и 3—4 раза промывают горячей водой, содержащей оксалат аммония. Затем осадок смывают обратно в стакан, где производилось осаждение, приставшие к фильтру частицы растворяют в горячей разведенной соляной кислоте, которой растворяют и основной осадок в стакане. Фильтр затем промывают чистой водой и сохраняют, а солянокислый раствор разбавляют водой до 200—250 мл, прибавляют к нему несколько миллилитров раствора оксалата аммония и далее к нагретому до кипения раствору постепенно приливают аммиак до легкого запаха. Выпавшему осадку дают стоять на холоду 3—4 часа, фильтруют его через тот же фильтр и промывают водой, содержащей немного оксалата аммония.

Если осадок оксалата кальция относительно невелик (ориентировочно не более 5% навески), то определение заканчивают весовым путем. Осадок промывают водой, содержащей оксалат аммония, до полного освобождения от хлоридов, озоляют фильтр, прокалывают осадок во взвешенном тигле и взвешивают окись кальция. Если при осаждении кальция был получен значительный осадок оксалата, то после промывания осадка водой, содержащей оксалат аммония, его промывают 3—4 раза чистой водой для удаления оксалата аммония и смывают водой в стакан, где велось осаждение. Остатки осадка на фильтре растворяют в горячей разведенной серной кислоте (1:4), собирая фильтрат в стакан с осадком. Затем к раствору прибавляют избыток серной кислоты (1:2) и горячий раствор титруют 0,1 н. раствором перманганата калия, 1 мл которого отвечает 0,002805 г CaO .

Если содержание магния в породе велико, то следует избегать сильного припаривания растворов при осаждении кальция, так как

при этом с кальцием соосаждается оксалат магния. Последний часто плотно пристает ко дну и к стенкам стакана.

При очень малом содержании кальция и высоком содержании магния кальций следует выделить в виде сульфата или осадить совместно с магнием в виде фосфата.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ

Определение магния производится осаждением его в виде фосфорноаммонийномagneзиевой соли $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ или осаждением в виде оксихинолята.

При осаждении магния фосфатом основная трудность заключается в последующем получении осадка постоянного состава. Как показали многочисленные исследования, при однократном осаждении невозможно подобрать такие условия, чтобы вместе с осадком $MgNH_4PO_4$ не осаждались фосфаты другого состава ($Mg_3(PO_4)_2$, $Mg(H_2PO_4)_2$), дающие после прокаливании иной состав осадка. Единственной возможностью получить чистый осадок $MgNH_4PO_4$ является переосаждение осадка, причем количества аммонийных солей и прибавляемой фосфорной соли следует точно регулировать. Поэтому однократное осаждение фосфата магния допустимо только при малых содержаниях магния.

Прокаливать осадок можно в фарфоровом или платиновом тигле; однако при нестрогом соблюдении условий озоления фильтра и прокаливании осадок может частично восстановиться и повредить платиновый тигель. Поэтому мы рекомендуем применять фарфоровые тигли.

Вместо перевода осадка в пирофосфат прокаливанием можно закончить определение магния объемным или, при малом содержании его, колориметрическим путем.

Большие количества аммонийных солей, в особенности оксалата аммония, замедляют выпадение труднорастворимых солей магния — фосфата и оксихинолята, — а также повышают их растворимость. Поэтому при очень точных анализах или при малом содержании магния аммонийные соли следует разрушить.

Удаление аммонийных солей. Раствор подкисляют азотной кислотой, выпаривают (лучше в широком стакане) до небольшого объема, прибавляют еще 5 мл конц. HNO_3 и осторожно нагревают, накрыв стакан часовым стеклом. Начинается бурная реакция с выделением пузырьков газа; когда выделение газов прекратится, раствор выпаривают до небольшого объема. Если при этом выпадают аммонийные соли, вновь повторяют обработку азотной кислотой при нагревании. Если в растворе преобладает нитрат аммония, обработку ведут соляной кислотой. При этой обработке ионы аммония окисляются до закиси азота, свободного азота и воды, а щавелевая кислота до угольной кислоты и воды.

По удалении аммонийных солей раствор разбавляют водой и отфильтровывают осадок, если он появился (иногда при кислотной обработке в раствор переходит кремневая кислота из стекла).

Фосфатный метод определения магния

Фильтрат после отделения кальция (или после разрушения аммонийных солей) подкисляют соляной кислотой, выпаривают до объема 200—300 мл и прибавляют к нему, в зависимости от ожидаемого количества магния, от 10 до 30 мл 10% раствора фосфорной соли.¹ В раствор при сильном перемешивании добавляют по каплям 10% раствор NH_4OH (до запаха); после выпадения осадка прибавляют избыток аммиака (10 мл 25% раствора NH_4OH на 100 мл раствора). Раствор сильно перемешивают и оставляют на ночь. При больших количествах аммонийных солей выпадение осадка сильно замедляется (магний склонен образовывать пересыщенные растворы), поэтому на следующий день раствор с осадком опять надо сильно перемешать и оставить стоять до просветления.

Осадок отфильтровывают, промывают 3—4 раза холодным 2,5% раствором NH_4OH и растворяют на фильтре в горячей разбавленной соляной кислоте, подставив под воронку стакан, в котором производилось осаждение. Фильтр промывают горячей водой.

К полученному раствору объемом около 100 мл приливают 1—2 мл раствора фосфата и аммиак, как при первом осаждении. Осадок на этот раз выделяется значительно быстрее и может быть отфильтрован через 3—4 часа. Более длительное отстаивание требуется при малых количествах магния.

Отфильтрованный осадок промывают 2,5% раствором NH_4OH до исчезновения реакции на хлор-ион в 10 каплях стекающей жидкости, подкисленных азотной кислотой.

К фильтрату после первого осаждения следует вновь прибавить фосфат и аммиак, перемешать и дать постоять, чтобы убедиться в полноте осаждения магния.

Весовой метод. Осадок с фильтром помещают во взвешенный фарфоровый тигель и медленно озоляют при хорошем доступе воздуха. После сгорания фильтра осадок прокаливают при 900—1000° в течение 20—30 мин.

Осадок должен быть чисто белым; сероватый осадок получается обычно при слишком быстром повышении температуры. Смачивание осадка 1—2 каплями HNO_3 , осторожное выпаривание и повторное прокаливание способствуют образованию чистого пирофосфата магния.

Если осадок при прокаливании сплавляется — это свидетельствует о содержании в нем кальция, бария или неотмытых солей

¹ Можно применять фосфат аммония, двузамещенный фосфат натрия или двузамещенный натрийаммонийфосфат.

щелочных металлов; температура плавления их фосфатов значительно ниже, чем пирофосфата магния.

Осадок пирофосфата магния следует проверить на содержание марганца. Марганец также взвешивается в виде пирофосфата; иногда он частично окисляется до двуокиси при отстаивании осадка, сообщая пирофосфату магния коричневатый цвет.

Для определения марганца осадок пирофосфата растворяют в азотной кислоте и определяют марганец колориметрическим путем. Найденное количество MnO пересчитывают на $Mn_2P_2O_7$ умножением его на коэффициент 2 и вычитают из веса $Mg_2P_2O_7$.

Переводный множитель $Mg_2P_2O_7$ на MgO — 0,3623.

Объемный метод. Осадок фосфорноаммонийномagneйной соли отфильтровывают и промывают, как при весовом методе; полностью переносить осадок на фильтр нет надобности.

Стакан с приставшими частицами осадка и фильтр с осадком промывают 2—3 раза спиртом, переносят осадок вместе с фильтром в тот же стакан, где производилось осаждение магния, и прибавляют из бюретки 0,1 н. раствор HCl до полного растворения осадка. Избыток кислоты оттитровывают 0,1 н. раствором щелочи в присутствии метилового оранжевого. 1 мл 0,1 н. раствора HCl соответствует 0,002016 г MgO .

Содержание магния вычисляют по формуле

$$\% MgO = \frac{(V - V_1 K) N \cdot 20,16}{a \cdot 10}$$

где V — объем кислоты, мл,

V_1 — объем щелочи, мл;

K — соотношение реагирующих объемов щелочи и кислоты;

N — нормальность кислоты;

a — навеска, г.

Колориметрический метод. Магний при малом его содержании можно определить по фосфору. Если осадок фосфата магния невелик, его растворяют на фильтре в 10 мл горячей HNO_3 (1 : 4) (необходимо строго соблюдать указанную кислотность). Затем промывают фильтр горячей водой так, чтобы количество раствора не превышало 40 мл. По охлаждении прибавляют 10 мл молибденового реактива А (стр. 127), доводят объем до 50 мл и сравнивают окраску со шкалой стандартов.

Приготовление стандартного раствора

0,1688 г однозамещенного фосфата калия растворяют в 100 мл воды, добавляют 5 мл конц. HNO_3 и переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, где разбавляют водой до метки. 1 мл этого раствора соответствует 0,1 мг MgO .

Определение магния в виде оксихинолята

Оксихинолин в аммиачном растворе осаждает магний в виде кристаллического бледножелтого осадка $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 4H_2O$. При

130—140° оксихинолят магния теряет воду и превращается в безводный оксихинолят $Mg(C_9H_6ON)_2$.

Осаждение производят в присутствии аммонийных солей, чтобы предотвратить образование гидроокиси магния. Слишком большие количества аммонийных солей, в особенности оксалата аммония, мешают осаждению магния. Поэтому при определении магния из общей навески большие количества аммонийных солей лучше разбавлять.

Ход анализа. Слабокислый фильтрат после отделения кальция выпаривают до 150—200 мл, нагревают до 60—80° и при помешивании добавляют в него избыток 5% раствора оксихинолина в 2 н. растворе CH_3COOH , а затем аммиак до сильно щелочной реакции. При избытке реактива раствор над осадком окрашивается в желтый цвет. Оставляют осадок на час, фильтруют через пористый тигель № 3 или № 4 и промывают холодной водой. Тигель с осадком высушивают при 130—140° до постоянного веса.

Переводный множитель на MgO — 0,1291.

В этих условиях осаждается также и марганец.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ КАЛЬЦИЯ ПРИ ВЫСОКОМ СОДЕРЖАНИИ МАГНИЯ

При относительно большом содержании магния кальций выделяют в виде сульфата в присутствии спирта (стр. 164) или предварительно осаждают совместно с магнием в виде фосфата. В последнем случае осадок фосфатов переносят в стакан и растворяют в разбавленной серной или азотной кислоте, затем осторожно выпаривают с серной кислотой до паров. По охлаждении прибавляют 75% раствор спирта (из расчета 100 мл 75% спирта на 0,10 г MgO) и оставляют на ночь. Осадок сульфата кальция отфильтровывают, промывают 75% спиртом и сушат. Затем его растворяют в небольшом количестве горячей разбавленной соляной кислоты, осаждают кальций из возможно меньшего объема в виде оксалата и прокаливают до окиси кальция.

Спиртовой фильтрат осторожно выпаривают до удаления спирта, разбавляют водой, прибавляют 1—2 мл раствора фосфата и пересаждают фосфат магния добавкой аммиака.

Можно также выделить кальций из прокаленного до постоянного веса осадка пирофосфата магния. Для этого осадок растворяют в возможно меньшем количестве серной кислоты; если он плохо растворяется — добавляют азотную кислоту, затем выпаривают до паров серной кислоты и дальше поступают как описано выше. Найденное количество фосфата кальция вычитают из веса пирофосфата магния.

Определением магния заканчивается анализ основной навески породы.

4. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

При определении кальция и магния наиболее часты компенсирующие друг друга ошибки, происходящие от неудовлетворительного разделения обоих элементов. О разделении кальция и магния подробно говорилось на стр. 92. Кроме ошибок, допускаемых при осаждении кальция, малоопытные работники нередко слишком долго промывают оксалат кальция водой перед объемным определением; прошедший в раствор кальций затем опять выпадает в осадок и должен быть отфильтрован.

Ошибки в определении кальция могут происходить в результате увлечения кальция, в форме карбоната или фосфата, в осадок гидроксидов алюминия и железа. Кроме того, окись кальция гигроскопична и поглощает углекислый газ, что может повлечь за собой увеличение веса конечной весовой формы окиси кальция.

При объемном определении ошибки могут происходить из-за того, что начинающие работники нередко не отмывают полностью оксалатов, и это приводит к преувеличенным результатам.

Кроме того, если оксалат аммония приливают не к подкисленному, а к аммиачному раствору соли кальция, то осадок оксалата кальция может содержать карбонаты и основные соли.

Нужно также учитывать, что при осаждении кальция имеет место и осаждение стронция и что при взвешивании определяют суммарное содержание этих металлов.

Ошибки при определении магния могут происходить за счет попадания в осадок магния марганца, бария и неотмытых солей щелочных металлов и за счет непостоянства состава осадка.

Если осадок магния не пересаживать, то при высоком содержании его ошибка может достигнуть 2% абс.

Ошибки возможны также в результате неполного осаждения магния вследствие склонности магнийаммонийфосфата давать пересыщенные растворы, в особенности при большом избытке аммонийных солей.

Избыток аммонийных солей может стать причиной неполного осаждения и при оксихинолиновом методе.

VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА

Содержание закисного железа в силикатных породах определяется путем разложения навески плавиковой и серной кислотами в атмосфере углекислого газа. Наиболее удобным является разложение пробы в специальной платиновой колбочке, предложенной еще в 1913 г. Б. Г. Карповым; при отсутствии ее применяют более упрощенные приемы. Подробно эти методы изложены в разделе «Железо и его руды».

При анализе минералов, трудно разлагаемых плавиковой и серной кислотами (турмалин, сподумен, топаз), применяют разложение

пробы серной кислотой в запаянной трубке под давлением (стр. 389).

Как отмечалось на стр. 312, закисное железо может частично окисляться при растирании пробы и при ее хранении в растертом виде. Поэтому не следует применять тонкого измельчения, за исключением трудно разлагаемых пород; кроме того, измельчение должно производиться незадолго до определения. Эти предосторожности все же не исключают возможности окисления пробы до анализа.

При определении закисного железа необходимо учитывать следующие моменты (подробнее освещенные в разделе «Железо и его руды»).

1. Кислоты плавиковая и серная перед определением закиси железа должны быть обработаны перманганатом калия.

2. Органические вещества (кроме графита) окисляются при титровании и могут явиться причиной преувеличенных результатов. Бихромат калия окисляет органические вещества в значительно меньшей степени, чем перманганат калия.

3. В присутствии высших окислов марганца определение закиси железа невозможно.

4. Наличие фторидов ускоряет окисление двувалентного железа кислородом воздуха. Кроме того, в присутствии фторидов двувалентный марганец (имеющийся в пробе или введенный при титровании) окисляется перманганатом калия. Поэтому следует сейчас же после разложения и разбавления водой прибавлять борную кислоту, связывающую фтор в комплексный ион $[BF_4]^-$.

5. Слишком длительное кипячение и выпаривание раствора приводят к частичному окислению двувалентного железа серной кислотой. Если при разбавлении раствора водой наблюдается сильное разогревание, что служит признаком чрезмерного повышения концентрации кислоты, определение следует повторить.

6. Присутствие разлагаемых сульфидов повышает результаты для закиси железа. Это влияние особенно сказывается при разложении в запаянной трубке, так как при разложении в токе углекислого газа большая часть сероводорода улетучивается. Применение сульфата меди при определении закисного железа в присутствии сульфидов — см. стр. 316.

7. Ванадий, находящийся в пробе в виде трехвалентного, окисляется до пятивалентного при титровании перманганатом калия.

Полученное содержание закисного железа пересчитывают на окись железа и вычитают из общего содержания окиси железа. Для пересчета на Fe_2O_3 найденную величину FeO умножают на 1,11. Для упрощения удобнее рассчитывать результаты титрования на Fe_2O_3 и для получения FeO вычитать десятую часть этой величины.

Пример. Получено 12,31% Fe_2O_3 ; отсюда $FeO = 12,31 \cdot 1,23 = 11,08\%$.

VIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА И ДВУОКИСИ ТИТАНА

В лаборатории ВСЕГЕИ принято определять общее содержание железа и двуокиси титана из навески для определения закисного железа, если титрование производилось перманганатом калия.

Раствор после определения закисного железа выпаривают до удаления большей части серной кислоты; по охлаждении разбавляют водой, нагревают до растворения основных солей и прибавляют перманганат калия до розовой окраски, чтобы окислить органические вещества, которые могли попасть из воздуха. Затем железо и титан определяют как указано на стр. 90.

Методы определения железа подробно разобраны в разделе «Железо и его руды». Здесь мы только перечислим основные источники ошибок при определении общего содержания железа в силикатах:

1) присутствие ванадия, вызывающее преувеличенные результаты для железа;

2) неполное восстановление железа сероводородом из раствора с повышенной кислотностью; содержание свободной серной кислоты не должно превышать 2—3%;

3) потеря железа при сплавлении (стр. 79), в виде хлорного железа при слишком высокой температуре подсушивания кремневой кислоты; преувеличенные результаты могут получиться из-за примесей железа в реактивах, в особенности кислотах, если не ставился холостой опыт.

При определении двуокиси титана наиболее существенными источниками ошибок являются:

1) неполное удаление фтора (при разложении навески плавиковой и серной кислотами), вызывающее пониженные результаты;

2) присутствие ванадия, усиливающего окраску; отделение ванадия необходимо;

3) обесцвечивание окрашенного перекисного титанового комплекса, приготовленного для колориметрирования; для предупреждения подобной ошибки следует добавить к раствору 1—2 капли H_2O_2 непосредственно перед колориметрированием.

Если к испытуемому раствору для подавления окраски железа добавлялась фосфорная кислота, необходимо прибавить такое же количество ее к стандартному раствору, так как присутствие ее несколько ослабляет окраску.

IX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Определение щелочных металлов заключается в выделении и определении суммы их хлоридов или сульфатов с последующим раздельным определением калия и натрия.

При всех методах определения суммы щелочных металлов остальные компоненты породы выделяются в осадок. Конечный фильтрат, содержащий, кроме щелочных металлов, только соли аммония, выпаривается, и после удаления аммонийных солей остаток переводится в хлориды или сульфаты.

При анализе силикатов наиболее универсальным методом разложения пробы является спекание со смесью карбоната кальция и хлорида аммония. Разложение силиката плавиковой и серной кислотами требует много времени, но этот метод позволяет увеличивать навеску и определять из одной навески большую часть компонентов породы. В редких случаях, для трудно разлагаемых минералов, применяют сплавление пробы с борным ангидридом или с фторидом аммония.

В 1943 г. А. К. Бабко [2, 6] предложил ускоренный метод определения щелочных металлов, основанный на разложении породы плавиковой кислотой с последующей обработкой окисью кальция.

Метод дает хорошие результаты и по скорости превосходит все предыдущие; несколько ограничивает его применение то, что не все силикатные минералы разлагаются одной плавиковой кислотой.

При определении щелочных металлов следует по возможности избегать применения стеклянной посуды, в особенности для выпаривания растворов. Выпаривание проводят в платиновой, кварцевой или фарфоровой посуде. Для прокаливания солей щелочных металлов следует применять только платиновую посуду, так как поверхность фарфорового или кварцевого тигля при этом раздается.

Реактивы должны быть проверены на содержание щелочных металлов.

При исполненных анализах или если сумма хлоридов или сульфатов щелочных металлов не превышает нескольких десятых долей процента обычно можно ограничиться определением суммарного содержания щелочных металлов. Вес хлоридов или сульфатов пересчитывают на окислы: средний множитель для пересчета хлоридов на сумму $K_2O + Na_2O$ равен 0,58, сульфатов — 0,49. Если на основании минералогического состава следует ожидать значительного преобладания одного из щелочных металлов, лучше применить переводный множитель для этого элемента: $NaCl$ на Na_2O — 0,5303; KCl на K_2O — 0,631; Na_2SO_4 на Na_2O — 0,4364; K_2SO_4 на K_2O — 0,5405. В этом случае при записи результатов анализа делается соответственная пометка, например: $K_2O + Na_2O$ (в пересчете на K_2O) = 3,54%.

При раздельном определении щелочных металлов в рядовых анализах литий, кроме специальных случаев, в расчет не принимается; обычно определяют содержание калия, а содержание натрия дается по разности (расчет см. стр. 112).

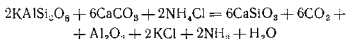
В редких случаях определяют натрий прямым путем.

Удовлетворительные результаты могут быть получены определением щелочных металлов методом пламенной фотометрии. Мы не включаем описания этого метода, поскольку массовое изготовление необходимых светофильтров и установки в целом еще не организовано.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Разложение пробы спеканием с карбонатом кальция и хлоридом аммония

При спекании тонкоизмельченного порошка породы со смесью карбоната кальция и хлорида аммония кремнезем образует силикат кальция. Щелочные металлы при этом переводятся в хлориды, а другие элементы — в окислы или карбонаты. Примерная схема реакции такова



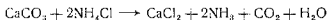
Спекание лучше производить в специальном пальцеобразном платиновом тигле, имеющем длину 7 см, верхний диаметр 1,6 см и нижний 1,3 см. Спекание можно проводить и в обыкновенном вместительном платиновом тигле. Для предупреждения возгонки хлоридов тигель вставляют в прорез асбестового картона и нагревают только нижнюю часть тигля.

При спекании должен получиться плотный спек; если масса имеет вид порошка, то значит температура спекания была недостаточно высока. При большом содержании железа масса иногда сплавляется и сплав не разлагается водой. В этих случаях надо прибавлять большой избыток карбоната кальция или применять кислотный метод разложения пробы. Неполное разложение имеет место также при анализе некоторых слюд, не поддающихся растиранию и потому не образующих достаточно тесной смеси с CaCO_3 и NH_4Cl . В этих случаях навеску слюды следует предварительно прокалить при невысокой температуре; она делается хрупкой и может быть растерта с применяемыми реагентами.

При анализе некоторых огнеупорных глин получается не разлагаемая водой цементированная масса; при этом также помогает прибавление большего избытка карбоната кальция.

Ход анализа. Навеску 0,5 г растирают в агатовой ступке с равным количеством возгонанного хлорида аммония, затем прибавляют примерно 3,5 г свободного от щелочных металлов карбоната кальция и еще раз тщательно растирают. Смесь переносят в сухой чистый тигель, на дно которого насыпают немного карбоната кальция. Ступку «смывают» растиранием небольшого количества карбоната кальция, который тоже сыпают в тигель. Все эти операции сле-

дует проводить над листом глянцевитой бумаги. После этого тигель закрывают крышкой, укрепляют в слегка наклонном положении в отверстии листа асбестового картона так, чтобы последний приходился на половине длины тигля, и нагревают над небольшим пламенем горелки. Почти тотчас же начинается выделение аммиака по реакции



Если при нагревании появляется белый дымок, то это означает, что хлорид аммония улетучивается, не успев прореагировать с карбонатом кальция, и нагрев следует уменьшить. Через 10—15 мин. выделение аммиака заканчивается; с этого момента постепенно усиливают нагревание, доводят его до сильного накаливания нижней части тигля и держат при этой температуре около 40 мин.

Можно спекать и в тигельной печи, накрытой асбестовым листом с прорезами для одного или нескольких тиглей. Заряженные тигли ставят в холодную печь и включают ее, следя, чтобы разогревание происходило не слишком быстро (отсутствие белого дыма). Заканчивать спекание в печи можно только если она даст температуру 900—1000°; при пользовании печью с более слабым нагревом спекание приходится заканчивать на горелке или лампе Бартеля.

По охлаждении спекшуюся массу переносят в платиновую или фарфоровую чашку или фарфоровый стакан. Обыкновенно спек легко отстает от тигля; помогает легкое и осторожное постукивание о тигель пальцем или деревянным предметом. Если извлечь таким образом спек не удается, то наливают в тигель горячей воды и дают постоять при нагревании в течение нескольких минут. Спек рассыпается и может быть перенесен в чашку. Нагревают чашку с залитым водой спеком на водяной бане или плитке, раздавливая комочки палочкой с пестикообразным утолщением до полного распада твердых кусочков. Отфильтровывают осадок и промывают его горячей водой. Хлориды щелочных металлов легко отмываются и поэтому не следует расходовать много воды на промывание. Объем водной вытяжки вместе с промывными водами не должен превышать 150—200 мл.

Нерастворимый остаток смывают в ту же чашку и растворяют в кислоте (соляной, а если хотят использовать навеску для определения марганца — в азотной). Растворение остатка должно быть полным и на дне чашки не должно оставаться хрустящих частей породы. Иногда остается маленький темноокрашенный остаток, представляющий собой трудно спекаемый и не содержащий щелочных металлов рудный минерал (хромистый или титанистый железняк).

К фильтрату, нагретому до 70—80°, прибавляют 2 капли раствора хлорида бария, если порода содержала значительное количество серы, затем аммиак до сильного запаха и раствор

карбоната аммония, не содержащего щелочных металлов. Жидкость доводят до кипения и кипятят до перехода аморфного осадка в плотный кристаллический. Нагревание надо производить при частом помешивании раствора, так как иначе, вследствие оседания на дно осадка карбоната кальция, могут произойти толчки и выбрасывание раствора. Кипячение необходимо, чтобы удалить избыточную угольную кислоту и уменьшить в растворе до минимума количество бикарбоната кальция.

Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой. При высоком содержании щелочных металлов или в присутствии лития осадок смывают с фильтра, растворяют в разбавленной соляной кислоте и пересаживают аммиаком и карбонатом аммония.

Фильтрат (или соединенные фильтраты) выпаривают в большой платиновой или фарфоровой чашке; если применяют фарфоровую чашку, то выпаривают до небольшого объема и затем переносят в платиновую, где выпаривают досуха. Сухой остаток осторожно прокалывают до полного удаления солей аммония, по охлаждении растворяют в небольшом количестве воды и прибавляют 0,5—1 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (не содержащего щелочных металлов). Раствор оставляют в теплом месте на час, затем отфильтровывают осадок через маленький плотный фильтр, собирая фильтрат в маленький стаканчик. Промывание ведут горячей водой, содержащей немного оксалата аммония. Убедившись в том, что раствор прозрачен, переносят его в маленькую платиновую чашку и, выпарив досуха, осторожным прокалыванием удаляют избыток оксалата аммония. Остаток по охлаждении растворяют в малом количестве воды, добавляя несколько капель соляной кислоты, чтобы перевести образовавшиеся карбонаты в хлориды, снова выпаривают досуха и растворяют в нескольких миллилитрах воды. Если при этом остается небольшой остаток от несгоревшего угля, раствор фильтруют через небольшой фильтр во взвешенную платиновую чашку. При значительном осадке угля фильтровать раствор не следует, так как при этом адсорбируются соли щелочных металлов. Выгорание угля достигается повторным смачиванием осадков соляной кислотой и слабым прокалыванием. При большом содержании солей щелочных металлов прокалывание может сопровождаться растрескиванием кристаллов и, следовательно, возможны потери. В этих случаях начинают осторожно подсушивать выпаренный досуха остаток на слабом огне, покрыв чашку стеклом; кристаллики хлорида натрия отскакивают от стекла (в крайнем случае их можно смахнуть кисточкой в чашку). Остаток не следует прокалывать длительно и при очень высокой температуре, так как хлориды щелочных металлов летучи; прокалывают на голом огне, непрерывно перемещая горелку под чашкой, до плавления хлоридов. По охлаждении чашку взвешивают. После взвешивания соль растворяют в небольшом количестве воды. Если осадок хлоридов расплывается при стоянии, то это свидетельствует о наличии лития или неполном отделении кальция.

Разложение пробы плавиковой и серной кислотами

Породу разлагают плавиковой и серной кислотами, после чего удаляют кислоты выпариванием. Затем действием аммиака и карбоната аммония выделяют полутвердые окислы и кальций. После удаления аммонийных солей магний осаждают спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония, баритовой водой или оксихинолином. Достоинством первого варианта является то, что в раствор не вводятся посторонние соли, что особенно ценно при малом количестве материала, так как позволяет определить из этой навески и другие компоненты. Однако магний при высоком содержании удаляется с трудом; кроме того, осадок карбонатов в спиртозном растворе частично увлекает литий.

Щелочные металлы взвешивают в виде хлоридов или сульфатов. Если желателен перевод в хлориды — добавляют хлорид бария перед осаждением карбонатом аммония или баритовой водой. Хлориды щелочных металлов не следует прокалывать при температуре выше темнокрасного каления. Прокаливание сульфатов должно вестись при высокой температуре или с добавкой карбоната аммония, чтобы перевести кислые соли и пиросульфаты калия и натрия в средние соли.

Ход анализа. Навеску 0,5—1 г¹ помещают в платиновую чашку, смачивают 0,5 мл конц. H_2SO_4 и приливают 10 мл HF. При высоком содержании железа для лучшего разложения навеску сначала обрабатывают 5—10 мл HCl. Чашку нагревают на теплой плитке или некипящей водяной бане, иногда перемешивая шпателем. По разложении породы нагревание усиливают и выпаривают до появления паров серной кислоты. Содержимое чашки перемешивают; если обнаруживаются неразложившиеся хрустящие частицы, чашку охлаждают, добавляют 5—6 мл HF и повторяют разложение. Затем чашку нагревают до прекращения выделения паров серной кислоты. Остаток кипятят с небольшим количеством воды и, не фильтруя, приступают к осаждению карбонатом аммония.

Полное удаление серной кислоты представляет большие преимущества при дальнейшем удалении аммонийных солей; однако имеются данные, что при высоком содержании щелочных металлов последние могут частично адсорбироваться осадком. Поэтому в таких случаях к остатку прибавляют 1—2 мл HCl, дают постоять раствору 10—15 мин., затем выпаривают его почти досуха, разбавляют горячей водой и нагревают до растворения солей.

Полученный тем или иным путем кислый раствор нейтрализуют до слабокислой реакции аммиаком, нагревают до кипения, прибавляют небольшой избыток аммиака и карбонат аммония. Раствор кипятят, фильтруют в горячем состоянии, промывают несколько раз

¹ При малом содержании щелочных металлов навеска может быть уменьшена.

водой, содержащей немного хлорида аммония, осадок смывают в чашку (или стакан), растворяют в соляной кислоте и пересаживают аммиаком с карбонатом аммония. Новый осадок отфильтровывают и промывают. Соединенные фильтраты выпаривают в платиновой чашке досуха (в чашку фильтрат подливается по мере испарения), а аммонийные соли удаляют прокаливанием.

При большом количестве аммонийных солей (в особенности сульфата аммония) разложение их часто сопровождается толчками и растрескиванием солей, что может повести к потерям. В этих случаях можно рекомендовать такой прием: выпаренный остаток в чашке накрывают фильтром, по диаметру близким к диаметру чашки, и нагревают. Брызги и крупинки солей остаются на фильтре. По удалении воды разрушение аммонийных солей протекает спокойно; фильтр постепенно обугливается, затем озоляется.

Выделение магния спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония. Остаток после удаления аммонийных солей растворяют в 10—20 мл воды и к раствору прибавляют равные объемы спирта и спиртово-аммиачного раствора карбоната аммония. Магний осаждается в виде кристаллического осадка двойного карбоната магния и аммония; одновременно с магнием осаждаются и остатки кальция. Осадок оставляют на 2—3 часа, часто перемешивая его; выпадающий вначале объемистый осадок переходит в мелкий кристаллический. Осадок отфильтровывают через небольшой фильтр, промытый раствором осадителя, и промывают его тем же осадителем. Фильтрат осторожно выпаривают на некипящей водяной бане, сухой остаток слабо прокалывают, растворяют в небольшом количестве воды, отфильтровывают нерастворимый остаток (если он есть) и промывают его водой. Если осадок значителен, а содержание солей щелочных металлов велико, его растворяют в соляной кислоте, раствор выпаривают досуха и повторяют осаждение. Раствор снова выпаривают досуха во взвешенной платиновой чашке, прибавив несколько капель серной кислоты, остаток прокалывают, прибавляют сухого карбоната аммония для перевода пиросульфатов в средние соли, нагревают и снова прокалывают. Взвешивают сумму сульфатов щелочных металлов. Осадок для контроля чистоты растворяют в небольшом количестве воды: он должен полностью раствориться, в противном случае его освобождают от примесей повторным фильтрованием и выпариванием.

Если содержание алюминия и железа невелико, первое осаждение аммиаком и карбонатом аммония можно опустить и сразу осаждают спиртово-аммиачным осадителем.

Если желают определить сумму щелочных металлов в виде хлоридов, то после первого удаления аммонийных солей к подкисленному раствору прибавляют 0,5—1 мл 2% раствора $BaCl_2$. Избыток бария затем удаляется вместе с магнием. Разумеется, перед последним прокаливанием во взвешенной чашке остаток смачивают соляной кислотой.

Выделение магния баритовой водой. Перед осаждением аммиаком и карбонатом аммония раствор подкисляют 2—3 каплями HCl и прибавляют к нему хлорид бария; избыток последнего осаждается вместе с кальцием и алюминием при дальнейшем осаждении аммиаком и карбонатом аммония, а магний удаляется из фильтрата баритовой водой. При достаточном избытке баритовой воды на поверхности образуется пленка карбоната бария. Раствор нагревают, выпаривают досуха (полезно дать постоять), затем разбавляют горячей водой, добавляя карбонат аммония, нагревают и фильтруют. Фильтрат выпаривают досуха, удаляют аммонийные соли, разбавляют небольшим количеством воды и пробуют карбонатом аммония на полноту удаления бария.

Определение суммы хлоридов щелочных металлов производят как описано на стр. 104.

Выделение магния оксихинолином. Фильтрат после осаждения карбонатом аммония и аммиаком выпаривают до небольшого объема, нагревают до 60—70° и осаждают магний раствором оксихинолина (стр. 95). Фильтрат от осадка оксихинолята магния выпаривают досуха и осторожным прокаливанием удаляют аммонийные соли и органическое вещество. Остаток смачивают соляной или серной кислотой и определяют сумму щелочных металлов, как описано на стр. 104.

Реактивы

1. *Карбонат кальция*, проверенный на содержание щелочных металлов. Очистка его — см. стр. 61. Можно применять чистый исландский шпат (проверенный).

2. *Хлорид аммония* — возогнанный.

3. *Карбонат аммония* — насыщенный раствор. Перегнанный аммиак насыщают углекислым газом до выпадения осадка и добавляют равный объем аммиака.

4. *Карбонат аммония* — спиртово-аммиачный раствор. Приготовление — см. стр. 62.

5. *Баритовая вода* — насыщенный раствор гидроокиси бария, может быть заменена гидроокисью кальция.

6. *Оксихинолин* — 5% раствор в 2 я. CH_3COOH .

Разложение пробы плавиковой кислотой с осаждением гидроокисью кальция (ускоренный метод)

Поруду разлагают плавиковой кислотой при упаривании досуха. Образующиеся фтористые и кремнефтористые соединения связывают обработкой сухого остатка раствором гидроокиси кальция. Щелочные металлы извлекаются из осадка и переходят в раствор. После удаления кальция сумму щелочных металлов определяют в виде сульфатов или хлоридов. Успех определения всецело зависит от полноты извлечения щелочных металлов из осадка.

Ход анализа. Навеску 0,5 г тонкорастертой пробы помещают в платиновую чашку, смачивают водой, заливают 5—10 мл HF,

тщательно перемешивают платиновым шпателем или толстой проволокой и нагревают на водяной бане до полного разложения, по временам повторяя перемешивание. Если в конце упаривания остаются неразложившиеся частички, то обработку плавиковой кислотой повторяют.

После разложения силиката выпаривают плавиковую кислоту досуха, сухой остаток заливают 30—40 мл горячей дистиллированной воды, прибавляют несколько капель раствора фенолфталеина и небольшими порциями при перемешивании всыпают постепенно свежепрокаленную окись кальция до появления устойчивой розовой окраски индикатора. При этом надо иметь в виду, что окраска развивается постепенно и не следует спешить с прибавлением новых порций окиси кальция. Затем добавляют еще 0,4—0,5 г СаО. Общий расход окиси кальция обычно равен 1—1,2 г. Чашку закрывают часовым стеклом и выдерживают 2 часа на кипящей водяной бане, возможно чаще перемешивая содержимое; избыток жидкости в чашке пополняют горячей водой до первоначального уровня.

Добавляют в чашку бумажную массу, тщательно перемешивают и фильтруют через фильтр с белой лентой, возвращая первые мутные порции фильтрата обратно на фильтр. Осадок на фильтре промывают 7—8 раз горячим разбавленным раствором гидроокиси кальция (если в фильтрате образуется муть, на это не следует обращать внимания). К подогретому фильтрату приливают 3—4 мл насыщенного раствора карбоната аммония для выделения кальция.

Дальше действуют одним из двух способов.

1. Осаждение карбонатом аммония производят в фарфоровой чашке, жидкость вместе с осадком упаривают досуха на водяной бане, затем нагревают чашку с остатком 15—20 мин. для перевода осадка карбоната кальция в зернистую форму. В чашку приливают немного предварительно прокипяченной и охлажденной воды, омывая при этом стенки чашки. Жидкость фильтруют через маленький плотный фильтр и фильтрат собирают в небольшую платиновую чашку. Чашку и осадок на фильтре промывают 5—6 раз холодной водой, свободной от углекислого газа.

2. В лаборатории ВСЕГЕИ после прибавления к фильтрату раствора карбоната аммония смесь кипятят 5 мин., фильтруют в платиновую чашку, выпаривают досуха и нагреванием удаляют аммонийные соли. Остаток растворяют в минимальном количестве горячей воды, прибавляют 0,5—1 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и оставляют на 1 час в теплом месте. Затем фильтруют в платиновую чашку, промывают горячей водой, выпаривают досуха и осторожно нагревают для удаления аммонийных солей. Затем остаток растворяют в горячей воде и фильтруют во взвешенную платиновую чашку.

К полученному раствору прибавляют несколько капель соляной или серной кислоты для перевода щелочных металлов из карбонатов в хлориды или сульфаты. Выпаривают раствор досуха и хло-

риды осторожно оплавливают; если определяют сумму щелочных металлов в виде сульфатов, то нагревают на сильном огне до затвердевания расплавленной массы или повторно нагревают с сухим карбонатом аммония до постоянного веса.

Взвешивают сумму хлоридов или сульфатов щелочных металлов. Если взвешенный осадок не полностью растворяется в воде, то нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают, прокамливают и взвешивают в той же чашке; привес вычитают из суммы хлоридов или сульфатов.

Необходимо параллельно вести колостую пробу со всеми применявшимися реактивами.

Реактивы

1. *Оксид кальция* — свежепрокаленный. Приготавливается длительным прокаливанием в платиновом тигле карбоната кальция, свободного от щелочных металлов.

2. *Гидроксид кальция* — свежеприготовленный раствор 0,5 г CaO в 1 л дистиллированной воды.

3. *Карбонат аммония* — насыщенный водный раствор.

4. *Оксалат аммония* — насыщенный водный раствор.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ

Калий чаще всего определяют прямым путем; содержание натрия дается по разности.

Наиболее употребительным методом определения калия до недавнего времени являлся хлороплатинатный; он может быть с успехом заменен дипикриламиновым или хлоратным методом. Менее точен кобальтититриметрический метод. Описание хлоратного метода см. на стр. 198.

Хлороплатинатный метод определения калия

Метод основан на нерастворимости хлороплатината калия (K_2PtCl_6) в спирте; соответствующая натриевая соль растворима.

Конечное определение калия производится по весу платины, выделенной из отфильтрованного осадка K_2PtCl_6 . Следует решительно предпочесть способ взвешивания платины часто рекомендуемому способу взвешивания высушенного хлороплатината калия, так как в последнем случае источники ошибок значительно больше и они труднее устранимы. Часто приводимое возражение, что этот метод отнимает много времени, неверно.

Выделение платины удобно производить восстановлением хлороплатината муравьинокислым натрием; если применяется муравьинокислый аммоний, для полного выделения платины раствор следует подщелочить.

Следует помнить, что хлороплатинат аммония ведет себя так же, как хлороплатинат калия, и что аммиак и соли аммония являются

главным источником ошибок в определении калия. Вся работа с хлороплатинатами (до выделения платины) должна вестись в комнате, где в воздухе заведомо нет паров аммиака и солей аммония; никоим образом нельзя проводить ее в комнате, где работают с аммиаком. Применяемые для фильтрования хлороплатината фильтры должны быть предварительно промыты горячей водой, так как опыт показал, что при хранении они нередко адсорбируют из воздуха аммонийные соли.

Если есть подозрение, что осадок содержит хлороплатинат аммония, следует выпарить его с царской водкой, а затем с соляной кислотой на некипящей водяной бане, причем соль аммония нацело разрушается.

Ход анализа. Прокаленные сульфаты или хлориды щелочных металлов растворяют в нескольких миллилитрах воды, переводят в небольшую фарфоровую или кварцевую чашку, после чего к раствору прибавляют рассчитанное количество 10% раствора H_2PtCl_6 , достаточное для перевода в хлороплатинат не только калия, но и натрия. В табл. 1 приведены данные для вычисления объема осадителя. Если вес суммы хлоридов больше 0,1 г, можно довести раствор до определенного объема в мерной колбе и взять аликвотную часть его.

ТАБЛИЦА 1

Расчет количества H_2PtCl_6

Вес хлоридов, г	Требуется 10% раствора H_2PtCl_6 , мл	Вес сульфатов, г	Требуется 10% раствора H_2PtCl_6 , мл
<0,005	0,2	<0,005	0,15
0,005—0,010	0,3	0,005—0,010	0,3
0,010—0,015	0,5	0,010—0,015	0,4
0,015—0,020	0,7	0,015—0,020	0,6
0,020—0,025	0,9	0,020—0,025	0,7
0,025—0,030	1	0,025—0,030	0,9
0,030—0,035	1,2	0,030—0,035	1
0,035—0,040	1,4	0,035—0,040	1,2
0,040—0,050	1,7	0,040—0,050	1,5
0,050—0,060	2	0,050—0,060	1,8
0,060—0,070	2,5	0,060—0,070	2
0,070—0,080	3	0,070—0,080	2,3
0,080—0,090	3,2	0,080—0,090	2,6
0,090—0,100	3,5	0,090—0,100	2,9
0,100—0,110	4	0,100—0,110	3,2
0,110—0,120	4,2	0,110—0,120	3,5
0,120—0,130	4,5	0,120—0,130	3,8

Раствор выпаривают на некипящей водяной бане (например стакан с горячей водой) почти досуха; если осадок пересушить, $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ может потерять кристаллизационную воду и будет плохо растворяться в спирте. Если раствор выпарен досуха, при-

бавляют воду и выпаривают его до густого сиропа так, чтобы масса при охлаждении закристаллизовалась. Работа должна вестись в отсутствие аммиака и аммонийных солей.

Сиропобразную массу по охлаждению обрабатывают 80—85% спиртом и осадок растирают стеклянной палочкой с пестикообразным утолщением. Раствор должен иметь желтый цвет; если он бесцветен, то это означает, что платинохлористоводородной кислоты добавлено недостаточно. В этом случае надо удалить спирт выпариванием на некипящей бане, остаток смочить 2—3 каплями царской водки, снова выпарить, смочить соляной кислотой, выпарить еще раз, добавить платинохлористоводородную кислоту и повторить выпаривание и обработку спиртом.

Хлороплатинат натрия растворяют в спирте, раствор декантируют через маленький фильтр, предварительно промытый кипящей водой для удаления возможных следов аммонийных солей и затем смоченный спиртом. Остаток в чашке растирают с новой порцией спирта и сливают раствор на фильтр; эту операцию повторяют, пока остаток в чашке не станет золотисто-желтым (цвет K_2PtCl_6), оранжевые крупинки хлороплатината натрия не исчезнут, а стекающий раствор не будет бесцветным. При большом содержании натрия, особенно при работе с сульфатами, иногда остается белый осадок натриевой соли; на него не следует обращать внимания.

Осадок на фильтре и в чашке растворяют в горячей воде, собирая раствор в ту же чашку; нагревают на водяной бане и прибавляют несколько крупинок сухого муравьинокислого натрия. Начинается реакция восстановления хлороплатината с выделением серовато-черного осадка платины. Если содержание калия велико, реакция идет бурно; для предотвращения потери платины чашку надо покрыть стеклом и муравьинокислую соль прибавлять постепенно. Раствор выпаривают досуха, чтобы выделившаяся металлическая платина сблизилась в легко фильтруемый осадок, сухой остаток обрабатывают горячей водой, подкисляют соляной кислотой и отфильтровывают платину через маленький фильтр. Платину промывают водой, собирая фильтрат в небольшой стакан и следя за тем, чтобы он был прозрачен и бесцветен. Если платина проходит частично через фильтр, при промывании прибавляют немного хлорида аммония.

Иногда платина плотно пристает к чашке. В этих случаях ее растворяют в небольшом количестве царской водки, выпаривают раствор, смачивают остаток соляной кислотой и снова выпаривают на некипящей бане; затем прибавляют 1—2 мл горячей воды и выделяют платину прибавлением нескольких крупинок муравьинокислого натрия. Осадок обрабатывают так же, фильтруют и присоединяют к основному осадку. Платина плотно пристает к стенкам, если употребляются чашки с потертой глазурью или плохо вымытые и если применяется слишком сильное нагревание.

Фильтр с платиной озолотят во взвешенном фарфоровом тигле. Сильное прокаливание излишне.

Вес платины, умноженный на 0,7614, дает вес KCl , а умноженный на 0,8927 — вес K_2SO_4 . Полученное количество калиевой соли вычитают из веса хлоридов или сульфатов; разность представляет вес натриевой соли. Отсюда вычисляют содержание K_2O и Na_2O : вес платины, умноженный на 0,4810, дает вес K_2O , вес $NaCl$, умноженный на 0,5303, дает Na_2O .

Все остатки, содержащие платину, собираются для регенерации.

Реактивы

1. Платинохлористоводородная кислота — 5% раствор (по платине). 13,25 г $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ растворяют в воде, добавляют 1—2 мл хлорной воды и разбавляют водой до 100 мл.
2. Спирт — 80—85% раствор.

Дипикриламиновый метод определения калия

Метод основан на малой растворимости дипикриламмина калия при относительно высокой растворимости дипикриламмина натрия и особенно магния. Дипикриламминат аммония трудно растворим в воде.

Осаждение калия производят 9% (приблизительно 0,2 н.) водным раствором дипикриламмина магния. Реактив достаточно легко регенерируется.¹

Некоторым неудобством является необходимость принятия ряда предосторожностей при работе с дипикриламином (стр. 65). Как показывает многолетний опыт, при соблюдении надлежащих предосторожностей работа с дипикриламином совершенно безопасна.

Ход анализа.² Осадок хлоридов или сульфатов щелочных металлов растворяют в возможно малом количестве воды, переносят из платиновой чашки в стаканчик объемом 50 мл и выпаривают на водяной бане примерно до объема 1—2 мл.³

Стаканчик слегка подогревают и прибавляют 5 мл свежееотфильтрованного горячего 9% раствора дипикриламмина магния. После первых же капель реактива появляется оранжево-красный осадок, который при дальнейшем прибавлении реактива растворяется. Через 15—30 мин., а в случае большого количества калия сразу же, выпадает темнокрасный кристаллический осадок. Если после приливания 5 мл реактива сразу выпадает кристаллический осадок, что показывает на присутствие более 0,01 г K_2O , то добавляют еще 5—10 мл горячего раствора осадителя.

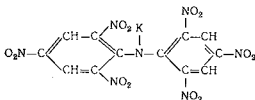
¹ Синтез и регенерация дипикриламмина (сокращенно ДПА) описаны на стр. 63.

² Составлено М. Н. Соколовой.

³ Если известно, что исследуемый раствор содержит много калия, то можно осаждать его из более разбавленного раствора (хорошие результаты получаются при концентрации не ниже 0,5 мг K_2O в 1 мл в конечном растворе после прибавления реактива).

Выпавший осадок на следующий день отфильтровывают через пористый стеклянный тигель № 3. Смывают со стакана и промывают осадок в тигле водой, насыщенной дипикриламином калия. Осадок отсасывают и сушат при 100—105° до постоянного веса. Если осадка выпало совсем ничтожное количество, то лучше его отфильтровать через двое суток.

Дипикрилат калия отвечает формуле $C_{12}H_4O_{12}N_7K$



Переводный множитель на K_2O — 0,09867.

Примечания. 1. Аммоний, так же как и калий, дает с дипикрилатом магния соль, мало растворимую в воде; поэтому при осаждении калия и фильтровании осадка в воздухе лаборатории не должно быть аммиака и аммонийных солей.

2. Тигли с пористым дном после работы обычно промывают горячей водой. После многократного употребления фильтрующие пластинки иногда забиваются и фильтрование идет очень медленно. В таком случае тигли кипятят в фарфоровом стакане с раствором перманганата калия в течение 3—4 час., после чего промывают разбавленными щавелевой и серной кислотами, затем водой.

Кобальтинитритный метод определения калия

Калий осаждают из раствора в виде кобальтинитрита калия-натрия $K_2Na[Co(NO_2)_6]$; осадок взвешивают после высушивания.

Метод уступает в точности приведенным выше и длительнее дипикрилатного.

Ход анализа.¹ Хлориды или сульфаты щелочных металлов растворяют в 5—10 мл воды, переносят раствор в фарфоровую чашку диаметром 7—8 см, добавляют несколько капель 15% раствора CH_3COOH и выпаривают до возможно меньшего объема. Затем прибавляют по каплям при постоянном перемешивании раствор кобальтинитрита натрия, пока не прекратится образование желтого осадка и жидкость над ним не побуреет.

После 10-12-часового стояния раствор сливают с осадка в небольшой стакан и сохраняют, а к осадку прибавляют новую порцию осадителя (несколько меньше, чем в первый раз). Содержимое чашки выпаривают при перемешивании на водяной бане до сиропообразной консистенции, добавляя во время выпаривания дважды по 1 мл 15% раствора CH_3COOH . Сиропообразная масса по охлаждению не должна затвердевать.

В чашку приливают для растворения избытка кобальтинитрита натрия 5 мл воды и оставляют стоять 1 час при частом перемешивании. Затем раствор, отлитый заранее в стаканчик, и раствор с осадка отфильтровывают через тигель с пористым дном и промывают холодной водой, пока стекающая жидкость не станет бесцветной. Во время промывания следует избегать просасывания воздуха через осадок, так как это способствует его растворению. По окончании

¹ О. М. Космая. Ж. Прикл. хим. 6, № 2, 263 (1933).

промывания жидкость с осадка тщательно отсасывают и тигель с осадком сушат 1—2 часа при 110°.

Высушенный осадок должен иметь желтый цвет. Бурая окраска указывает на неполноту отмывания кобальтинитрита натрия; в этом случае определение надо повторить, обратив особое внимание на размешивание осадка с водой и его промывание.

При малом содержании калия можно исключить повторную обработку раствором кобальтинитрита и выпаривание до сиропообразного состояния. В этом случае осадок от первого осаждения после отстаивания и размешивания фильтруют через тигель с пористым дном, промывают водой, содержащей немного осадителя, затем чистой водой.

Переводный множитель на KCl — 0,3285, на K_2O — 0,2074.

Приготовление реактива — см. стр. 62.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ

Обычно содержание натрия определяют по разности. Прямое определение основано на его осаждении в виде тройной соли уксуснокислого уранил-цинк-натрия $(UO_2)_3ZnNa(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$.

Определению не мешают аммонийные соли, а также магний, кальций, барий; содержание калия не должно превышать 50 мг KCl в 1 мл раствора. Литий, стронций, органические кислоты (щавелевая, винная) и фосфаты мешают определению; сульфат-ионы мешают в присутствии калия. Имеются данные, что сульфат-ион не мешает при отношении содержания калия к натрию меньше пяти. Тройная соль не растворима в избытке реактива и в эфире, трудно растворима в 95% спирте и легко растворима в воде.

Метод применим для определения натрия в смеси хлоридов.

Ход анализа. Растворяют взвешенное количество смеси хлоридов щелочных металлов с таким расчетом, чтобы в 1 мл раствора содержалось не более 8 мг натрия. Прибавляют 10 мл реактива — цинк-уранил ацетата, — основательно перемешивают и дают постоять 30 мин. Фильтруют при отсасывании через пористый стеклянный тигель, промывают осадок и внутреннюю часть тигля 5—10 раз порциями реактива по 2 мл, отсасывая каждый раз возможно полнее. Затем промывают 5 раз порциями (по 2 мл) спирта, насыщенного тройной солью, и, наконец, эфиром, после чего просасывают через тигель воздух до удаления эфира, обтирают тигель, помещают в шкафчик весов и через 10 мин. взвешивают.

Переводный множитель на Na_2O — 0,2015.

Приготовление реактивов — см. стр. 62.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ

Определение лития может производиться весовым или колориметрическим путем. При весовом определении необходимо отделять литий от калия и натрия. Отделение производится экстрагированием хлорида лития амилловым спиртом или ацетоном. При выделении калия литий остается в фильтрате с натрием.

Силикат разлагается и сумма хлоридов щелочных металлов выделяется обычным методом спекания с карбонатом кальция и хлоридом аммония. При этом необходимо соблюдать следующие условия:

1) при отделении кальция карбонатом аммония осадок карбоната кальция следует переосадить, а при значительном содержании лития (в сподуменах) даже дважды, так как карбонат лития плохо растворяется;

2) взвешивание осадка хлоридов щелочных металлов при сколько-нибудь заметном содержании лития представляет значительные трудности, так как хлорид лития крайне гигроскопичен: приходится или взвешивать хлориды, поместив платиновую чашку в стаканчик с притертой пробкой (бюкс), или предварительно выделять литий, как описано ниже, и затем уже взвешивать осадок хлоридов калия и натрия.

Отделение лития изоамиловым спиртом

Метод основан на растворимости хлорида лития в безводном изоамиловом спирте; хлориды калия и натрия в этих условиях нерастворимы.

Осадок хлоридов щелочных металлов растворяют в воде и переносят в небольшую коническую колбочку (емкостью 40—50 мл), раствор выпаривают до возможно меньшего объема, прибавляют к нему 10 мл изоамилового спирта и осторожно нагревают на асбестовой сетке.¹ Нижний водный слой начинает кипеть, и водяной пар улетучивается через слой амилового спирта. С удалением воды хлориды натрия и калия выпадают в осадок, а хлорид лития переходит в раствор. Перед удалением остатков воды в момент кристаллизации хлоридов калия и натрия необходимо внимательно следить за раствором, так как в это время часто бывают толчки при кипении и возможны потери. Когда вся вода удалается (нижний слой жидкости исчезает, на дне выделяется корочка хлоридов), раствор опять кипит спокойно. К нему прибавляют 1—2 капли конц. HCl (чтобы перевести в хлорид гидроокись лития, образующуюся при выпаривании в результате гидролиза, не растворимую в изоамиловом спирте) и кипятят еще 2—3 мин. для удаления кислоты. Затем раствор фильтруют теплым, лучше всего через стеклянный тигель с перистым дном, вставив в колбу для отсасывания под воронку пробирку, чтобы избежать размазывания раствора по стенкам колбы.

Если количество лития больше 0,01—0,02 г, раствор сливают через фильтр, а осадок растворяют в нескольких каплях воды и повторяют отделение кипячением с изоамиловым спиртом; при малых количествах лития достаточно одного отделения. Осадок промывают

¹ Так как пары изоамилового спирта имеют едкий запах, то отделение надо вести под тягой.

изоамиловым спиртом, фильтрат и промывную жидкость помещают в платиновую чашку, выпаривают досуха, прибавляют разведенную серную кислоту, снова выпаривают и прокаливают. Если получился углистый остаток, растворяют осадок в воде, фильтруют, снова выпаривают, прокаливают до сплавления и взвешивают в виде Li_2SO_4 . Образующаяся при выпаривании кислая соль LiHSO_4 легко переходит в среднюю, поэтому такого сильного прокаливания, как при сульфатах калия и натрия, здесь не требуется.

Хлориды калия и натрия немного растворимы в изоамиловом спирте, поэтому в полученный вес лития надо ввести поправку. На каждые 10 мл изоамилового спирта (не учитывая употребленного для промывания) вычитают 0,0005 г, если в пробе присутствовал только натрий; 0,00059 г — если только калий; 0,00109 г — если присутствуют и натрий и калий. Полученное количество Li_2SO_4 , умноженное на 0,2718, дает содержание Li_2O . Если калий и натрий определяют из этой же навески, то не растворимый в изоамиловом спирте остаток растворяют в горячей воде, выпаривают с несколькими каплями соляной кислоты и взвешивают, если определение суммы хлоридов не было произведено раньше. Для выделения калия соединяют водные растворы хлоридов калия и натрия и сульфата лития.

При достаточном количестве материала можно определить калий из отдельной навески. Если определялась сумма хлоридов калия, натрия и лития, то вес Li_2SO_4 переводят умножением на 0,7712 в LiCl , определяют калий и пересчитывают результаты на KCl . Вес хлоридов калия и лития вычитают из веса суммы хлоридов, а содержание натрия получают по разности.

Отделение лития ацетоном

Метод имеет то преимущество, что не требует введения поправки на калий и натрий, так как они не растворимы в сухом ацетоне. Раствор хлоридов выпаривают досуха, растирают остаток в тонкий порошок стеклянной палочкой или пестиком, прибавляют 25 мл сухого ацетона¹ и каплю соляной кислоты (для перевода не растворимого в ацетоне LiOH в LiCl).

Осадку дают осесть в течение нескольких секунд и декантируют через маленький фильтр, смоченный ацетоном, в небольшую платиновую чашку. При значительном содержании калия и натрия необходимо повторить экстрагирование; для этого остаток растворяют в небольшом количестве воды и раствор снова выпаривают. Остаток растирают и повторяют обработку ацетоном и каплей соляной кислоты. Соединенные фильтраты выпаривают при слабом нагревании, остаток осторожно прокаливают для разрушения органи-

¹ Применяемый ацетон сушат над хлористым кальцием и перегоняют (точка кипения 56,5°).

ческого вещества, выпаривают с несколькими каплями кислоты, прокаливают до сплавления и взвешивают.

Колориметрическое определение лития

В 1948 г. В. И. Кузнецов¹ предложил цветную реакцию на литий, основанную на образовании в щелочной среде окрашенного комплексного соединения с реактивом «торон». Состав этого соединения пока не изучен; предполагают, что цветная реакция связана с образованием внутрикомплексного соединения.

На основе этой реакции А. В. Николаев и А. А. Сорокина² разработали метод количественного определения лития.

В щелочной среде реактив Кузнецова может дать цветные реакции также с магнием, кальцием, стронцием, барием, бериллием, никелем и кобальтом. Окраска указанных металлов (кроме бериллия) разрушается при добавлении спиртового раствора стеарата или олеата натрия; окраска бериллия исчезает в сильнощелочной среде. Определение лития возможно в присутствии значительных количеств фторидов, фосфатов, молибдатов и вольфрамов.

По данным А. В. Николаева и А. А. Сорокиной, сульфаты и хлориды калия и натрия не влияют на определение лития при их отношении к литию до 500:1; кальций и магний мешают определению. При добавлении стеарата натрия окраска кальция и магния исчезает, но раствор становится мутным; поэтому эти элементы необходимо предварительно отделять.

Метод отличается большой чувствительностью и позволяет определить литий при его содержании от пяти сотых долей до одного процента.

Ход анализа. Навеску разлагают и сумму хлоридов или сульфатов щелочных металлов выделяют обычными методами. Полученные хлориды или сульфаты растворяют в 50 мл воды; для определения лития берут аликвотную часть; при очень малом содержании лития используют всю навеску.

Раствор переносят в колориметрическую пробирку с меткой на 50 мл и разбавляют до метки водой. Прибавляют 2,5 мл 20% раствора NaOH или KOH и 0,5 мл раствора стеарата натрия. Через 15 мин. вносят из микробюретки 0,9 мл раствора реактива Кузнецова; в присутствии лития красновато-оранжевая окраска реактива переходит в желтую. Окраску анализируемой пробы сравнивают со стандартной шкалой, приготовленной одновременно с пробой.

Колориметрировать необходимо при дневном свете или с лампой «дневного света», так как при обычном электрическом свете трудно различать оттенки.

Реактивы

- 1 Реактив на литий («торон»). 0,1 г «торон» растворяют в 100 мл воды.
- 2 Едкое кали или едкий натр — 20% раствор.

¹ В. И. Кузнецов, Ж. анал. хим., III, № 5, 295 (1948).

² А. В. Николаев, А. А. Сорокина. ДАН СССР, XXVII, № 3, 426 (1961).

3 *Стеарат натрия* — насыщенный спиртовый раствор (можно заменить спиртовым раствором хорошего хозяйственного мыла)

4 *Стандартный раствор лития* Навеску 0,53 г Li_2CO_3 , отвечающую 0,1 г Li , растворяют в воде, раствор слабо подкисляют серной или соляной кислотой и разбавляют до литра. Для контроля выпаривают во взвешенном тигле или чашке 20 мл раствора с несколькими каплями разбавленной серной кислоты, прокалывают остаток и взвешивают Li_2SO_4 .

Приготовление шкалы стандартных растворов

В пробирки емкостью 50 мл отмеривают титрованный раствор с содержанием лития 0,15—0,50 мг с интервалами в 0,050 мг.

Растворы разбавляют водой до метки пробирки и прибавляют те же количества едкого натрия и стеарата натрия, что и к раствору пробы. Через 15 мин. наносят по 0,9 мл раствора реактива Кузнецова.

Шкала и проба готовятся одновременно, так как шкала неустойчива и быстро мутнеет.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

За редкими исключениями, рубидий и цезий присутствуют в силикатах в очень малых количествах и могут быть определены только спектрографическим путем. При содержании не ниже десятых долей процента рубидий и цезий могут быть определены и химическим путем.

Ход анализа. Сумму хлоридов щелочных металлов выделяют одним из методов, описанных на стр. 102. Далее определяют сумму калия, рубидия и цезия одним из методов, указанных для калия. Если отделение производится хлороплатинатным методом, определение калия, рубидия и цезия можно выполнить из одной навески. Платину выделяют муравьинокислым аммонием; фильтрат выпаривают досуха, удаляют аммонийные соли и получают сумму хлоридов.

Смесь хлоридов, свободную от хлорида аммония, растворяют в возможно меньшем количестве воды (несколько капель) и медленно при помешивании прибавляют 5 мл смеси соляной кислоты со спиртом в соотношении 1:2. Осадок отфильтровывают, промывают абсолютным спиртом, высушивают при 110° и взвешивают. Фильтрат нагревают до кипения, прибавляют нагретый до кипения насыщенный раствор четыреххлористого олова и дают охладиться. Через 4 часа осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр-тигель, промывают абсолютным спиртом, высушивают при температуре 110° и взвешивают сумму Rb_2SnCl_6 и Cs_2SnCl_6 . Взвешенные хлоростаннаты растворяют в 3% растворе винной кислоты, осаждают олово в виде сульфида, выпаривают фильтрат досуха и осторожно прокалывают для разрушения винной кислоты.

Если проба не содержит рубидия и содержание калия в ней не слишком высоко, эта операция опускается. При высоком содержании калия лучше сначала отделить цезий от большей части калия в виде хлоростанната; осадок Cs_2SnCl_6 можно не взвешивать.

К полученной тем или иным путем смеси хлоридов прибавляют равное по весу количество хлорного железа и растворяют в не-

скольких каплях воды. Добавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты,¹ нагревают до начала кипения и прибавляют 1 мл холодного 30% раствора SbCl_3 в ледяной уксусной кислоте; нагревают 1 час на водяной бане, после чего оставляют на 12 час. Затем осадок отфильтровывают через тигель с пористым дном и промывают 5% раствором SbCl_3 в ледяной уксусной кислоте. Если в смеси преобладает рубидий, осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте и операцию повторяют.

Конечный осадок растворяют в соляной кислоте (1:4) и удаляют сурьму осаждением сероводородом. Осадок отфильтровывают, фильтрат выпаривают досуха, остаток слабо прокалывают и взвешивают хлорид цезия. Содержание цезия пересчитывают на Cs_2O и Cs_2SnCl_6 ; последнюю величину вычитают из веса смеси хлоростаннатов и получают вес Rb_2SnCl_6 , который пересчитывают на Rb_2O . После соответственного пересчета содержание рубидия и цезия вычитают из суммарного содержания калия, рубидия и цезия. Содержание калия дается по разности. Если проба не содержит калия и совместно с цезием находятся только литий или натрий, можно определить цезий одним из методов, описанных для калия.

Описанный метод дает удовлетворительные результаты для цезия, если содержание его больше 0,1—0,2%, и ненадежные для рубидия.

При небольших содержаниях обоих тяжелых щелочных металлов удовлетворительные результаты дает метод Уэльса и Стивенса [11, 9].

Смесь хлоридов калия, рубидия и цезия растворяют в 0,4 мл воды и раствор насыщают сухим хлористым водородом, затем прибавляют 10 мл абсолютного спирта, также насыщенного HCl . Осадок хлорида калия отфильтровывают. В случае необходимости экстрагирование спиртом повторяют.

В растворе содержится $\text{RbCl} + \text{CsCl} + 0,6 \text{ мг KCl}$ на каждую экстракцию. Раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 0,1 мл 5% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и прибавляют 5 мл спиртового раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.² В фильтрате оказывается сульфат цезия, в осадке — сульфат рубидия.

Более точные результаты для рубидия могут быть получены, если в раствор хлоридов ввести небольшое количество радиоактивного Rb^{86} и измерять активность исходного раствора и растворов, получаемых в процессе анализа. Метод разработан М. Л. Яценко.

6. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Определение щелочных металлов требует большой аккуратности в работе. Частой причиной неправильных результатов является за-

¹ Уксусная кислота прибавляется из расчета 5 мл на 0,1 г хлоридов.

² 1 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ растворяют в 20 мл воды, прибавляют 100 мл 95% спирта и несколько кристалликов сульфата аммония.

грязнение анализа солями щелочных металлов из посуды и реактивов. Необходимо проверять все применяемые реактивы на содержание щелочных металлов. При слишком большой поправке холостого опыта применять такие реактивы можно только при высоком содержании щелочных металлов в пробе.

Помимо реактивов, основными источниками ошибок при определении суммы хлоридов или сульфатов щелочных металлов являются следующие.

1. Неполное разложение пробы за счет недостаточно высокой температуры спекания или неполного разложения силиката кислотами. Необходимо нерастворимый остаток проверять на содержание неразложившихся частиц породы.

2. Длительное хранение и выпаривание растворов в стеклянной посуде, приводящее к выщелачиванию соединений щелочных металлов. Стеклянную посуду можно применять только для непродолжительных операций, как, например, осаждение карбонатом аммония, фильтрование (для наблюдения за прозрачностью фильтрата).

3. Механические потери при неосторожном удалении аммонийных солей, в особенности сульфата аммония.

4. Прокаливание хлоридов при чрезмерно высокой температуре, приводящее к потерям за счет частичной возгонки хлоридов. Прокаливание хлоридов следует производить при температуре не выше темнокрасного каления и непродолжительное время — до прекращения растрескивания и оплавления остатка. При высоком содержании щелочных металлов, особенно натрия, возможны потери за счет растрескивания кристаллов хлоридов в начале прокаливания.

При прокаливании сульфатов ошибки могут получаться за счет недостаточного прокаливания, вместе со средней солью остаются и пиросульфаты. Сульфаты следует прокаливать с добавлением карбоната аммония.

5. Увеличение веса хлоридов или сульфатов щелочных металлов за счет оксалата кальция, который иногда проходит через фильтр в процессе фильтрации. При удалении магния спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония часть его может остаться в растворе и также вызвать повышенные результаты.

6. Неполное удаление угля, образующегося при прокаливании оксалатов. При высоком содержании щелочных металлов полное выгорание угля сопряжено с известными трудностями, так как частицы его защищены сплавляющимися щелочными солями. Фильтрование больших углистых остатков недопустимо, потому что они заметно адсорбируют соли щелочных металлов. Надо добиться выгорания большей части угля повторной обработкой соляной кислотой и осторожным прокаливанием.

7. Значительное содержание лития, могущее дать ввиду гигроскопичности его хлорида повышенные результаты.

8. Излишне долгое промывание осадков (за исключением проб

с повышенным содержанием лития). Слишком большие объемы растворов, продолжительное выпаривание, большие фильтры — все это создает условия для загрязнения растворов пылью и посторонними солями.

При строгом соблюдении надлежащих условий определение щелочных металлов является одним из самых точных в силикатном анализе. По ГОСТ в пределах одной лаборатории допускаются расхождения $\pm 0,2\%$.

Определение калия. Для хлороплатинатного и дипикриламинатного методов основным источником ошибок является наличие аммиака и аммонийных солей в воздухе лаборатории и на поверхности фильтров и посуды. Если калий определяют не сразу после взвешивания суммы хлоридов или сульфатов, их следует перед растворением слегка прокалить. Осадок хлороплатинатов при подозрении на соли аммония следует обработать царской водкой.

При хлороплатинатном методе применение разбавленного (например 70°) спирта ведет к частичному растворению хлороплатината калия.

Выпаривание хлороплатинатов при слишком высокой температуре (на кипящей бане) может повести к образованию соединений платины, трудно растворимых в спирте и частично растворимых в воде. Если осадок пересушен (потемнел), его следует смочить 1–2 каплями соляной кислоты, а если этого недостаточно, то добавить каплю азотной кислоты и выпарить на бане.

При промывании металлической платины следует добавить каплю соляной кислоты, чтобы перевести образующиеся при восстановлении карбонаты калия и натрия в легко отмываемые хлориды. Желтоватый оттенок фильтрата указывает на неполное восстановление, в этом случае следует добавить муравьинокислую соль.

Определение лития. Необходимо учитывать малую растворимость карбоната лития (переосаждение осадка карбонатов, более длительное промывание).

Недостатком метода экстрагирования амилловым спиртом является необходимость введения поправки, которая при малом содержании лития может превысить количество последнего и в результате определение становится ненадежным.

Определение натрия. Содержание натрия почти всегда определяют по разности: таким образом, на него падают ошибки определения суммы щелочных металлов, калия и лития. Однако, так как определения суммы щелочных металлов и калия являются точными, то и ошибка в содержании натрия невелика (по ГОСТ в пределах одной лаборатории допускается $\pm 0,2\%$).

7. СПЕЦИАЛЬНЫЕ СЛУЧАИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. *Порода (руда) содержит тяжелые металлы.* Если присутствуют сульфиды, навеску предварительно осторожно обжигают. Далее породу разлагают плавиковой и серной кислотами (стр. 105) и в полученном сернистым раствором осаждают металлы сероводородной группы. В фильтрате от осадка

сульфидов удаляют кипячением сероводород и дальше ведут анализ обычным путем. Если содержание рудной части высоко и нерастворимый остаток невелик, лучше сначала обработать навеску соляной кислотой (если надо — с добавкой брома), вытяжку отфильтровать и обработать сероводородом по предыдущему. Нерастворимый остаток разлагают плавиковой и серной кислотами, по удалении плавиковой и большей части серной кислоты полученный раствор присоединяют к фильтрату от осаждения сероводородом.

2 *Порода содержит хром* При всех методах разложения навески хром частично остается в растворе со щелочными металлами, придавая ему зеленоватую окраску. Остаток после осаждения карбонатом аммония, последующего выпаривания и удаления аммонийных солей растворяют в воде, добавляют немного гидразина (хлорида или гидрата) и сейчас же осаждают гидроокись хрома аммиаком.

3 *Порода содержит бор* Бор также остается в растворе со щелочными металлами и придает характерный стекловидный характер прокаленным хлоридам. Для удаления бора хлориды щелочных металлов смачивают соляной кислотой, добавляют 3—4 мл спирта (лучше метилового) и выпариванием удаляют бор в виде борнометилового эфира. Эту операцию приходится повторить 3—4 раз. Быстрее бор удаляется выпариванием водного раствора с несколькими каплями муравьиной кислоты и 1—2 мл фтористоводородной. Сухой остаток надо 2—3 раза выпарить с соляной кислотой для полного удаления фтора.

Х. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА

Содержание марганца в силикатных породах редко превышает 0,5%. Как уже упоминалось, в обычном ходе анализа большая часть марганца попадает в осадок пирофосфата магния, остаток распределяется между осадком от аммиака и осадком оксалата кальция. Если кальций определяется весовым путем, то уже небольшая примесь марганца заметна по изменению окраски прокаленного осадка окиси кальция.

На практике марганец определяют из отдельной навески (или аликвотной части раствора). При точном анализе марганец определяют в осадке пирофосфата магния и вносят поправку.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА ПРИ МАЛОМ СОДЕРЖАНИИ ЕГО В ПОРОДЕ

При малом содержании марганца навеску разлагают плавиковой и серной кислотами или сплавляют с содой и выделяют кремневую кислоту однократным выпариванием с азотной кислотой. Удобно использовать навеску для определения щелочных металлов (методом спекания). Остаток после выщелачивания спека водой растворяют в азотной кислоте и однократным выпариванием выделяют кремневую кислоту. Если определялись хром или ванадий, то для определения марганца можно использовать остаток после водной вытяжки сплава.

К подготовленному так или иначе раствору добавляют азотную кислоту и определяют марганец колориметрическим путем с применением персульфата или периодата (стр. 367).

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА ПРИ ВЫСОКОМ СОДЕРЖАНИИ ЕГО В ПОРОДЕ

При высоком содержании марганца (выше 0,5%, что устанавливается по темнозеленому или синему цвету сплава) необходимо его выделять.

При выделении полуторных окислов пиридином или гидролизом янтарно- или уксуснокислых солей марганец количественно переходит в фильтрат; однако его выделение из фильтрата сопряжено с неудобствами. Выделение марганца из аммиачного раствора в виде гидрата двуокиси не является полным в присутствии больших количеств аммонийных солей. Поэтому приходится разрушать аммонийные соли или выделять марганец в виде сульфида (лучше всего в присутствии гексаметилентетрамина, стр. 377).

При содержании марганца в пределах 1—2% его можно выделить вместе с полуторными окислами, добавив перед осаждением соответствующий окислитель. При осаждении марганца в присутствии брома или перекиси водорода требуется избыток аммиака. Персульфат аммония неудобен при значительном содержании в пробе кальция, так как присутствие сульфат-иона способствует осаждению кальция. Кроме того, при всех окислителях есть опасность осаждения манганитов щелочноземельных металлов. Поэтому этот метод применяется при невысоком содержании щелочноземельных металлов или при анализах пониженной точности.

По опыту лаборатории ВСЕГЕИ наиболее удобным является метод выделения марганца из кислого раствора хлоратом калия в виде гидратированной двуокиси. С марганцем соосаждается небольшое количество железа, если содержание его в пробе велико; и фильтрат может пройти марганец в количествах, не превышающих десятых долей миллиграмма.

Ход анализа. Солянокислый раствор после отделения кремневой кислоты дважды выпаривают с азотной кислотой для удаления хлоридов. Остаток обрабатывают 5—10 мл HNO_3 , разбавляют равным объемом воды, добавляют постепенно небольшими порциями 1—2 г KClO_3 и нагревают раствор 1—3 часа под стеклом, не допуская выпаривания досуха. Если раствор слишком выпарен, то прибавляют азотную кислоту (1:1).

В результате выпадает мелкий темнубурый, иногда почти черный осадок гидратированной двуокиси марганца. Когда жидкость над осадком просветлится и при добавке хлората калия раствор не будет темнеть, — осаждение закончено. Раствор разбавляют 30—40 мл горячей воды, перемешивают и оставляют на плитке или водяной бане на 15—20 мин., затем отфильтровывают осадок и промывают его горячей водой.

При точной работе выделяют соосажденное железо. Для этого осадок на фильтре и приставшие к стенкам частицы растворяют в небольшом количестве соляной кислоты (1:4) с перекисью

водорода (под стеклом, так как идет бурное выделение кислорода), промывают фильтр горячей водой и кипятят для разрушения перекиси водорода. После этого к горячему раствору прибавляют 0,5—1 г NH_4Cl и NH_4OH (до слабого запаха). Осадок быстро отфильтровывают через неплотный фильтр, промывают 2% раствором NH_4Cl и растворяют в соляной кислоте (если надо, с добавкой возможно меньшего количества перекиси водорода). Отделение железа повторяют. Осадок гидроокиси железа прокаливают и взвешивают Fe_2O_3 . Фильтрат следует сразу подкислять, иначе марганец начнет окисляться кислородом воздуха и выделяться в осадок.

В фильтрате марганец, в зависимости от его содержания, может быть определен в виде Mn_2O_3 или $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (стр. 357).

XI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Определению двуокиси углерода должна предшествовать качественная проба на карбонаты. Для этого порошок породы помещают в небольшую пробирку, прибавляют прокипяченную воду, нагревают для удаления воздуха и затем осторожно добавляют из пипетки разбавленную соляную кислоту. В присутствии кальцита сейчас же выделяются пузырьки углекислого газа; если карбонаты представлены доломитом или магнезитом, выделение газа начинается только при нагревании. Если и при нагревании углекислый газ не выделяется, значит, карбонаты отсутствуют. По интенсивности выделения пузырьков углекислого газа можно ориентировочно судить о содержании двуокиси углерода.

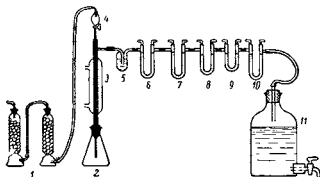
Определение двуокиси углерода производится разложением навески кислотой (соляной, реже уксусной) в специальном приборе; по привесу поглотительных трубок судят о количестве двуокиси углерода. В качестве поглотителей применяют аскарит (натронный асбест) или натронную известь.

При отсутствии в породе органических веществ определение двуокиси углерода можно соединить с определением воды (стр. 41). Ускоренные методы, применяемые при высоком содержании двуокиси углерода, описаны на стр. 150.

Прибор для прямого определения двуокиси углерода изображен на стр. 125. Воздух, поступающий в прибор, для очистки от углекислого газа просасывается через две колонки (или склянки Тищенко) 1 с натронной известью. Колба для разложения 2 соединена с коротким холодильником 3, через трубку которого проходит длинный отвод капельной воронки 4, доходящий почти до дна колбы. Поглотительные трубки подвешены на проволочных крючках на горизонтальном стержне и расположены в следующем порядке: 5 — счетчик пузырьков, заряженный серной кислотой для осушения двуокиси углерода; 6 — трубка, содержащая пемзу, пропитанную раствором медного купороса для удержания сероводорода; 7 — трубка, заряженная хлоридом кальция для окончательной осушки газа; 8 и 9 —

взвешиваемые поглотители, заряженные на $\frac{3}{4}$ аскаритом или натронной известью и на $\frac{1}{4}$ хлоридом кальция (стр. 126); 10 — трубка, с натронной известью или аскаритом и хлоридом кальция, обращенная слоем натронной извести к аспиратору 11; ее назначение — предохранить взвешиваемые трубки от углекислого газа и паров воды при возможном обратном токе воздуха.

Хлоркальцевую трубку 7 наполняют отсеянным от мелочи хлоридом кальция, затем пропускают через нее в течение 30 мин. ток



Прибор для определения двуокиси углерода

сухого углекислого газа, чтобы насытить им примеси, способные к поглощению его. Углекислый газ пропускают из баллона; если пользуются аппаратом Киппа, — то через промывную склянку с концентрированной серной кислотой. После этого через трубку пропускают в течение 2 час. ток сухого воздуха, чтобы полностью вытеснить углекислый газ. Все краны трубок покрывают смазкой для кранов. Перед опытом прибор со всеми включенными трубками (в том числе и взвешиваемыми) испытывают на герметичность, для чего закрывают кран капельной воронки, открывают другие краны и пускают струю воды из аспиратора. Через некоторое время, необходимое для разрежения воздуха в приборе, ток воды должен остановиться. Если этого не происходит, значит где-то внешний воздух входит в прибор. Чтобы обнаружить это место, закрывают все краны и затем их последовательно открывают, начиная от первого к аспиратору. Таким путем легко установить дефектный кран или соединение.

При исправности прибора пропускают через него воздух в течение 1 часа, после чего взвешивают поглотительные трубки. Если они не изменились в весе или небольшая убыль первой полностью компенсирована такой же прибылью второй, — трубки готовы. Тогда в колбу помещают навеску и приливают воду так, чтобы конец трубки был погружен в жидкость. Затем колбу плотно присоединяют к холодильнику, наливают в капельную воронку (кран ее

закрывают) 30—40 мл HCl (1 : 4) и открывают все краны трубок и зажим аспиранта. Осторожно приоткрывая кран воронки, выпускают кислоту в колбу, причем скорость ее выпуска должна быть минимальной, чтобы через счетчик проходило 1—2 пузырька в секунду. По окончании выпуска кислоты регулируют ток воздуха через прибор с помощью впускного крана, поддерживая скорость его в пределах 2—3 пузырьков в секунду, включают воду, питающую холодильник, нагревают раствор до кипения и кипятят в течение получаса. Далее отставляют горелку и продолжают просасывать воздух еще около 1 часа, постепенно увеличивая скорость тока. Затем закрывают все краны и взвешивают поглотительные трубки. Привес трубок равен весу двуокиси углерода.

Метод при правильной работе и доброкачественных реактивах дает хорошие результаты. Однако желательно определение двуокиси углерода повторить.

Реактивы

1. Аскарит (натронный асбест). Если в продаже нет готового препарата, его готовят следующим образом:

500 г NaOH растворяют в 500 мл воды и добавляют к раствору еще 1 кг измельченного NaOH . При перемешивании постепенно добавляют волокнистый асбест, пока прибавляемая порция не перестанет смачиваться. Смесь помещают в сушильный шкаф и нагревают в течение 4 час. при температуре 150—180°. В начале нагревания, когда смесь несколько расплавится, добавляют еще волокнистого асбеста, пока смесь не примет того же вида, что и до нагревания. По охлаждении затвердевшую массу измельчают так, чтобы зерна проходили через сито в 10 меш.

Аскарит почти в 4 раза активнее натронной извести. Когда аскарит насытится углекислым газом, он меняет окраску и таким образом видно, когда надо перезаряжать трубку.

2. Натронная известь, состоящая из 2 ч. CaO и 1 ч. NaOH .

Трубки наполняют тонкозернистым препаратом с величиной зерен 1—2 мм, колонки наполняют более крупными зернами. Перед наполнением трубок натронную известь слегка опрыскивают водой, так как во влажном виде она более активна. По этой же причине правильнее наполнять первую поглотительную трубку одной натронной известью, а вторую — натронной известью и хлоридом кальция. Это особенно существенно, когда трубки долго лежат так как при этом хлорид кальция сушит натронную известь. Однако химики предпочитают добавлять хлорид кальция в обе трубки, потому что в этом случае заметно, когда первая трубка перестает полностью поглощать двуокись углерода.

XII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Фосфор, как правило, определяют из отдельной навески, разлагаемой сплавлением с содой. Сплав растворяют в азотной кислоте и удаляют кремневую кислоту выпариванием как обычно. Если проба содержит в значительных количествах титан или цирконий, то осадок кремневой кислоты озоляют, вновь сплавляют его и водную вытяжку присоединяют к основному раствору.

Фосфор лучше всего определять колориметрическим путем (ход анализа см. на стр. 127). Можно применять осаждение молибдатом

аммония и взвешивание в виде синей соли или, при высоком содержании фосфора, в виде пирофосфата магния (см. раздел «Железо и его руды»).

Колориметрический метод определения фосфора основан на образовании окрашенного в желтый цвет фосфорнованадиевомолибденового комплексного соединения в присутствии азотной кислоты определенной концентрации.

Ход анализа. Навеску 0,2—3 г сплавляют с 5—6-кратным количеством соды. Сплав растворяют в азотной кислоте и удаляют кремниевую кислоту выпариванием. Сухой остаток смачивают 2,5 мл конц. HNO_3 , заливают горячей водой и нагревают до растворения солей. Отфильтровывают кремниевую кислоту и промывают горячей водой. Фильтрат переносят в колориметрическую пробирку с меткой 50 мл, прибавляют 10 мл реактива А и доливают водой до 50 мл. По истечении 10—20 мин. сравнивают окраску со шкалой стандартных растворов; окраска фосфорнованадиевомолибденового соединения не вполне подчиняется закону Ламберта-Бера.

Реактивы

1. **Реактив А.** 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ растворяют в 100 мл воды и нагревают до 50—60°. К горячему раствору постепенно прибавляют 2 мл конц. HNO_3 ; если требуется, то фильтруют. Отдельно 0,3 г NH_4VO_3 растворяют в 50 мл воды, нагревают до 50—60°, охлаждают и прибавляют 50 мл HNO_3 (1:3). Растворы молибдата и ванадата аммония смешивают и добавляют 16 мл конц. HNO_3 .

Реактив А сохраняется весьма длительное время при хранении в темном месте и в закрытой склянке.

2. **Стандартный раствор фосфата** 0,438 г химически чистой дважды перекристаллизованной соли KH_2PO_4 растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 мл этого раствора содержит 0,0001 г Р или 0,00023 г P_2O_5 .

Приготовление шкалы стандартных растворов

В колориметрические пробирки отмеривают 1—3,2 мл стандартного раствора с интервалами 0,2 мл и прибавляют реактивы в следующем порядке: 2,5 мл HNO_3 , 30 мл воды и 10 мл реактива А, затем пробирки доливают водой до 50 мл. Через 10—20 мин. шкала готова к употреблению. Шкала очень устойчива.

XIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТИТУЦИОННОЙ И ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Силикатная порода может содержать конституционную воду (H_2O^+) и гигроскопическую воду (H_2O^-).

Конституционная вода должна определяться прямым путем. Методика определения приведена на стр. 39.

В ряде случаев несложного состава породы, когда летучие компоненты представлены водой и двуокисью углерода, нет хлора, фтора, серы, трехокси серы, органических веществ, мало закиси железа и марганца и т. д. — цифра потери при прокаливании дает

близкий к истинному содержанию воды результат. Определение производится прокаливанием навески 0,5—1 г при хорошем доступе воздуха. Если прокаливание ведется на горелке, следует применять платиновые тигли; при работе в муфеле можно пользоваться фарфоровыми. Безусловно следует предпочесть фарфоровый тигель, если порода содержит сульфиды, органические вещества или большое количество железа. Чтобы полностью перевести закись железа в окись, смачивают породу в тигле по прокаливанию несколькими каплями азотной кислоты, выпаривают и не сильно прокаливают. К полученной цифре потери от прокаливания следует прибавить кислород, присоединенный закисью железа. Для этого цифру процентного содержания FeO умножают на 10 и делят на 9 и из полученного числа вычитают процент FeO; разница равна содержанию добавочного кислорода ($\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{FeO}$). Если в породе есть двуокись углерода, величину ее, конечно, надо вычесть из наблюдаемой потери при прокаливании.

Гигроскопическая вода определяется высушиванием навески (1 г) в бюксе при 105—110° в термостате с регулируемой температурой. При необходимости экономить материал можно вести определение из навески, которая предназначена для общего хода анализа (в этом случае, конечно, и влажность определяется в платиновом тигле для сплавления), или из навесок для других определений (стр. 138).

XIV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКЦЕССОРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Ниже описываются методы определения тех компонентов, которые являются акцессорными, находясь в малых количествах, или характеризуют отдельные виды силикатов, в которых их содержание может быть значительным.

1. МИКРОКОМПОНЕНТЫ ОСАДКА ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Из группы полуторных окислов в сколько-нибудь значительных количествах может присутствовать только хром (исключение представляют некоторые редкие минералы). Все указанные элементы, как правило, определяются из отдельных навесок; в содержание алюминия вносят поправку.

Хром. В основных и ультраосновных породах хром обычно присутствует в виде хромшпинелидов, трудно разлагаемых при сплавлении; поэтому при сплавлении пробы необходимо добавлять селитру. Разложение хромовых силикатов (гранаты, волконскит) затруднений не представляет.

Хром при содержании его в породе менее 0,01% определяют колориметрическим дифенилкарбазидным методом, а при более высоком содержании (0,01—1%) — колориметрическим хроматным методом. При еще более высоком содержании хрома применяют объемные методы. Ход определения хрома всеми указанными методами описан в разделе «Хром и его руды».

Обычно хром определяют из специальной навески. О возможности использования этой навески для других определений см. стр. 139.

Навеску 1—2 г сплавляют с содой с добавкой селитры, сплав выщелачивают водой и вытяжку отфильтровывают через фильтр, предварительно промытый раствором соды. Если вытяжка окрашена в зеленый цвет соединениями марганца, ее до фильтрования нагревают с несколькими каплями спирта, пока не исчезнет зеленый тон и не сохранится только зеленовато-желтый цвет хрома. Вытяжку доводят до определенного объема разбавлением водой или выпариванием, в зависимости от интенсивности окраски раствора.

В общем ходе анализа большая часть хрома восстанавливается при выделении кремневой кислоты и попадает в осадок полуторных окислов; часть его остается в растворе и не осаждается ни с кальцием, ни с магнием. Чтобы осадить весь хром с полуторными окислами, сернистый раствор перед осаждением аммиаком кипятят с несколькими миллилитрами спирта для полного восстановления хрома. Отделить гидролизом азистаты в присутствии значительных количеств хрома нельзя, так как хром при этом не только не осаждается полностью, но и препятствует полному выделению железа и алюминия.

При выделении кремневой кислоты необходимо обратить внимание на полноту разложения пробы (отсутствие темных частиц), так как неразложившиеся частицы хромита могут обусловить пониженные результаты для кремневой кислоты. Подробнее об этом — см. раздел «Хром и его руды».

Ванадий. При достаточном содержании железа и алюминия малые количества ванадия соосаждаются с осадком полуторных окислов практически количественно. Ванадий определяется колориметрическим путем из водной вытяжки содового сплава. Не следует забывать о влиянии ванадия при определении титана и железа (см. «Ванадий»).

Ниобий, тантал и цирконий. Ниобий, тантал и цирконий при полном анализе частично попадают в осадок кремневой кислоты, остальная часть их осаждается аммиаком. При определении малых количеств этих элементов в силикатных породах обычно применяется разложение пробы плавиковой и серной кислотами. Методы определения элементов при различном их содержании описаны в соответствующих разделах.

Редкоземельные элементы. Металлы этой группы выделяются с осадком полуторных окислов. Небольшие количества их иногда проходят в фильтрат и осаждаются добавлением избытка аммиака и фильтрованием на холоду. Для отделения редкоземельных элементов от железа и алюминия осадок гидроокисей обрабатывают плавиковой кислотой. Методы подробно описаны в разделе «Редкоземельные элементы».

Бериллий. Бериллий при анализе сопутствует алюминию. Следует иметь в виду растворимость гидроокиси и солей бериллия в карбонате аммония. Надо применять свежеперегнанный аммиак. Методы отделения и определения бериллия — см. раздел «Бериллий».

2. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Цветные металлы обычно выделяют сероводородом. Лучше переводить их в раствор предварительной обработкой навески азотной кислотой или царской водкой. Методы определения цветных металлов, а также ход анализа в присутствии олова описаны в соответствующих разделах.

Поведение в ходе анализа

Медь при обычном ходе анализа почти полностью остается в фильтрате после выделения магния и в анализе не учитывается. Мышьяк, сурьма, висмут, свинец осаждаются с осадком полуторных окислов (частично свинец, сурьма и висмут остаются

с кремневой кислотой). Если осадок полуторных окислов прокаливается в платиновом тигле, может пострадать тигель, особенно в присутствии мышьяка; при прокаливании в фарфоровом тигле эти элементы будут приняты за алюминий.

3. ВОЛЬФРАМ И МОЛИБДЕН

Вольфрам и молибден определяются из отдельных навесок колориметрическим путем. О поведении этих элементов в ходе анализа — см соответствующие разделы.

4. НИКЕЛЬ И КОБАЛЬТ

Никель и кобальт обычно встречаются в небольших количествах и определяются из отдельной навески после разложения плавиковой и серной кислотами, или из нерастворимого остатка от водной вытяжки сплава при определении хрома, ванадия и др., или же из aliquотных частей раствора общей навески. Определение обоих элементов производится колориметрическим путем и описано в соответствующих главах. В ходе анализа малые количества никеля и кобальта почти полностью проходят в фильтрат после осаждения полуторных окислов. Остаток никеля после осаждения полуторных окислов можно осадить диметилглиоксимом и по разности внести поправку на его содержание в осадке полуторных окислов; поправкой на кобальт обычно пренебрегают.

Полностью никель и кобальт отделяются от железа и алюминия осаждением последних пиридином или ацетатным гидролизом. Ход анализа описан на стр. 420.

5. БАРИЙ И СТРОНЦИЯ

Барий и стронций лучше определять из отдельных навесок.

Определение бария

Для определения бария навеску (1—3 г) разлагают плавиковой и серной кислотами. Раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты, по охлаждении сильно разбавляют водой и прибавляют немного серной кислоты. Раствор с осадком оставляют отстояться на 2—3 часа, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его горячей водой. Затем остаток сплавляют с содой и сплав выщелачивают водой. Остаток отфильтровывают и промывают слабым раствором соды. Фильтрат отбрасывают и остаток растворяют в соляной кислоте. Полученный раствор разбавляют водой, нагревают до кипения и осаждают барий серной кислотой. Осадку дают отстояться в тепле несколько часов, при малом содержании бария лучше оставить его на ночь. Осадок отфильтровывают через плотный

фильтр, промывают горячей водой, озоляют в фарфоровом или платиновом тигле, не давая фильтру вспыхнуть, не сильно прокаливают и взвешивают сульфат бария.

Вес осадка, умноженный на 0,6570, даст содержание бария.

Фильтрат от первого нерастворимого остатка можно использовать для определения циркония или других элементов.

Определение стронция

Для определения стронция навеску разлагают плавиковой и серной кислотами, выпаривают до выделения паров серной кислоты и удаляют большую часть последней; остаток по охлаждению разбавляют водой и нагревают до растворения сульфатов. Раствор охлаждают, приливают равный объем спирта и оставляют на ночь. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают разбавленным спиртом (1:1) с несколькими каплями серной кислоты. Остаток содержит сульфаты щелочноземельных металлов и может быть загрязнен кварцем, двуокисью титана и другими примесями. Фильтр с осадком сжигают, сплавляют остаток с содой, выщелачивают сплав водой и отфильтровывают водную вытяжку. Остаток растворяют в слабой соляной кислоте, прибавляют серную кислоту, повторяют выпаривание до выделения паров и обработку водой и спиртом. Новый осадок сульфатов по отстаивании отфильтровывают, сплавляют с содой и сплав выщелачивают водой; в остатке разделяют щелочноземельные металлы, как указано ниже.

При очень малом содержании стронция надежнее определять его спектрографическим путем.

Поведение бария и стронция в ходе анализа

Если порода не содержит сульфатов и серная кислота и ее соли не были внесены с реактивами, то стронций почти количественно попадает в осадок оксалата кальция. Барий при двукратном осаждении кальция проходит в фильтрат и осаждается с магнием в виде аморфного осадка фосфата. Можно осадить барий серной кислотой в фильтрате после осаждения кальция (при этом желательно предварительно разрушить аммонийные соли); лучше, однако, выделить барий в самом начале.

Солянокислый фильтрат после выделения кремневой кислоты нагревают до кипения и осаждают барий серной кислотой, как указано на стр. 130. Остаток, после удаления кремневой кислоты с плавиковой и серной кислотами, следует проверить на барий; для этого его сплавляют с содой, выщелачивают, отфильтрованный остаток растворяют в соляной кислоте и осаждают барий серной кислотой.

Если осадок бария загрязнен железом или другими примесями, его ссыпают в стакан, приливают серную кислоту (1:1)

и выпаривают до появления паров; по охлаждении раствор разбавляют водой, перемешивают и дают отстояться. Осадок сульфата бария выделяется чистым.

Разделение кальция, стронция и бария

Барий осаждают из уксуснокислого раствора в виде хромата. В фильтрате после отделения хромата бария выделяют сумму стронция и кальция и разделяют их обработкой концентрированной азотной кислотой или ацетоном.

Отделение бария. В полученном тем или иным путем растворе, не содержащем сульфатов, осаждают карбонатом аммония сумму кальция, стронция и бария. Осадок карбонатов щелочноземельных металлов отфильтровывают и промывают водой, содержащей немного карбоната аммония и аммиака, затем растворяют на фильтре в теплом разбавленном растворе соляной или азотной кислоты. Раствор кипятят для удаления углекислого газа и по охлаждении нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому. К нейтрализованному раствору прибавляют 10 мл 30% раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 1 мл 10% раствора CH_3COOH , нагревают раствор до кипения и при помешивании вводят в него по каплям 15 мл 10% раствора бихромата аммония. По отстаивании в течение 2 час. отфильтровывают осадок хромата бария и промывают его 1% раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, нейтрализованным аммиаком. Осадок растворяют в горячей разбавленной азотной кислоте, к раствору по каплям прибавляют аммиак до тех пор, пока появляющийся осадок хромата бария не перестанет исчезать при перемешивании. Затем прибавляют 10 мл 30% раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 3 мл 10% раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, нагревают раствор и дают ему стоять. Переосажденный таким образом осадок отфильтровывают, озоляют и слабо прокаливают осадок хромата бария.

Можно вместо прокаливания растворить осадок в соляной кислоте и осадить барий в виде сульфата.

Соединенные фильтраты выпаривают до небольшого объема, прибавляют азотную кислоту и в течение часа нагревают раствор для разрушения солей аммония, покрыв стакан стеклом.

Затем выпаривают раствор почти досуха для удаления большей части кислот, разбавляют водой, нейтрализуют содой, прибавляют небольшой избыток соды и кипятят для разрушения бикарбонатов, если они образовались. Отфильтровывают осадок карбонатов стронция и кальция и промывают его водой, содержащей немного соды. Осадок растворяют в разбавленной азотной кислоте, собирая раствор в фарфоровую чашку, полученный азотнокислый раствор выпаривают и высушивают остаток на водяной бане или в термостате.

Отделение стронция азотной кислотой. К высушенному осадку нитратов стронция и кальция прибавляют 3—5 мл HNO_3 (уд. вес

1,43—1,45) и образовавшиеся кристаллы нитрата стронция растирают стеклянным пестиком. Раствору дают отстояться, и прозрачную жидкость сливают через стеклянный фильтрующий тигель № 4. Осадок нитрата стронция обрабатывают новой порцией азотной кислоты еще 3—4 раза. После этого осадок растворяют в теплой воде и из возможно малого объема осаждают стронций оксалатом аммония. Осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, высушивают, прокаливают и взвешивают окись стронция.

Отделение стронция ацетоном.¹ Азотнокислый раствор солей кальция и стронция выпаривают досуха, прибавляют 5—10 мл перегнанного ацетона и оставляют на холоду на 2—3 часа, часто перемешивая. Осадок соли стронция отфильтровывают через небольшой фильтр, смоченный ацетоном, и промывают небольшими порциями ацетона 4—5 раз. При высоком содержании кальция осадок растворяют в азотной кислоте, раствор выпаривают досуха и повторяют обработку ацетоном. Далее осадок растворяют в горячей воде и стронций выделяют в виде оксалата, как описано на стр. 93, или выпаривают раствор стронция с несколькими каплями серной кислоты досуха, остаток прокаливают при невысокой температуре и взвешивают сульфат стронция.

Ввиду несовершенства методов разделения щелочноземельных металлов, особенно при малых их содержаниях, рекомендуется в параллельную навеску анализируемой породы ввести определенные количества окисей стронция и бария (например по 1—2 мг). Очевидно, что в результате анализа, если он произведен правильно, в параллельной навеске должно быть найдено настолько больше окисей стронция и бария, сколько их прибавлено. Этот прием «добавок», часто применяемый, дает аналитику уверенность в правильности анализа или указывает порядок и направление ошибки.

6. ГАЛОГЕНЫ

Определение фтора

Содержание фтора в силикатных породах может колебаться в довольно широких пределах. Для малых количеств фтора наиболее надежным и чувствительным является колориметрическое определение с применением цирконализаринового лака.

Большие количества фтора определяют объемным путем — титрованием нитратом тория или осаждением в виде фторохлористого свинца. Весовое определение в виде фторида кальция, ввиду крайней длительности метода, применяется только для одновременного определения кремневой кислоты и фтора при высоком содержании

¹ Chem. Trade, 113, № 2936, 202 (1943); метод разрабатывался Л. Б. Тушилович [8].

последнего. Эти методы изложены в разделе «Фтор и фториды». Здесь мы ограничиваемся описанием колориметрического метода.

Так как все компоненты силикатного анализа рассчитываются на окислы, то сумма результатов анализа получается больше 100%; необходимо вычесть кислород, замещенный в породе фтором. Для этого процентное содержание фтора умножают на отношение атомных весов ($\frac{O}{2F} = \frac{16}{2 \cdot 19} = 0,421$) и найденную величину вычитают из суммы результатов анализа.

Колориметрическое определение фтора. Метод основан на изменении окраски цирконализаринового лака: фтор разрушает лак, образуя бесцветное комплексное соединение с цирконием, и окраска раствора переходит из розовой в желтую (цвет самого ализарина). Определению мешает присутствие фосфатов и сульфатов, изменяющих окраску; если применять кислый раствор цирконализаринового лака, то сульфаты не мешают определению фтора.

Метод позволяет определить фтор при содержании от тысячных долей процента до процента. Раствор для определения готовится или предварительным осаждением мешающих элементов по методу, разработанному Н. В. Левенфиш, или выделением фтора в виде H_2SiF_6 .

Метод определения фтора с предварительным осаждением мешающих элементов. Фосфат-ион удаляется осаждением аммиаком с избытком соли железа, при этом осаждается и кремневая кислота. При отсутствии фосфатов основная масса кремневой кислоты (и алюминия) удаляется нагреванием водной вытяжки сплава с карбонатом аммония.

Кремневая и борная кислоты не оказывают влияния на окраску. Избыток соляной кислоты, соли аммония и соли щелочных металлов несколько влияют на окраску, поэтому количество их надо учитывать и при колориметрировании вводить столько же в стандартный раствор. Если присутствует в небольшом количестве хром, придающий желтоватый оттенок раствору, рекомендуется прибавлять несколько капель хромата к эталону.

Опыты показали, что фтор полностью извлекается при однократном сплавлении и выщелачивании сплава.

В отсутствие фосфорной кислоты навеску 0,3—1 г сплавляют с 5—6-кратным количеством карбоната калий-натрия или соды. Для сплавления следует брать отвешенное количество карбоната, чтобы учесть это количество при приготовлении эталонов. Сплав выщелачивают горячей водой до разложения, не фильтруя прибавляют 10—15 мл насыщенного раствора $(NH_4)_2CO_3$ для выделения основного количества кремнезема и алюминия и нагревают до удаления запаха аммиака. Осадок отфильтровывают и промывают горячим 2% раствором NH_4Cl . Фильтрат упаривают до 50—60 мл, но охлаждении подкисляют соляной кислотой до слабо кислой реакции по лакмусу, переносят в мерную колбу емкостью 100—250 мл и разбавляют до метки водой.

В присутствии фосфорной кислоты навеску 0,3—1 г сплавляют с 5—6-кратным количеством карбоната калий-натрия или соды (отвешенное количество). Сплав выщелачивают горячей водой, вытяжку отфильтровывают. К щелочному фильтрату прибавляют на холоду соляную кислоту (1:1) до отчетливо кислой реакции по лакмусу. К кислому раствору приливают 1—2 мл 20% раствора FeCl_3 , затем аммиак до ясного запаха и нагревают до кипения. Раствор с осадком оставляют на плитке до коагуляции, отфильтровывают осадок и промывают его 2% раствором NH_4Cl . Фильтрат нагревают до удаления запаха аммиака, переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Колориметрирование. Аликвотную часть раствора отбирают в колориметрическую пробирку. Раствор доливают до 45 мл водой, прибавляют из бюретки точно отмеренные 4 мл раствора цирконизализарина, разбавляют до метки водой, перемешивают и через 3—4 часа сравнивают окраску со шкалой стандартных растворов. Сравнивать следует розовато-желтые окраски; если цвет раствора желтый, надо взять меньшую aliquотную часть. При очень малом содержании фтора (розовые растворы) колориметрируют весь раствор.

Окраска развивается медленно; поэтому раствор колориметрируют через 3—4 часа. Для проверки рекомендуется оставлять растворы (испытываемые и стандартные) до другого дня.

Колориметрирование производят в пробирках белого стекла и одинакового диаметра (внутренний диаметр 1,5—1,8 см) с меткой на 50 мл или в цилиндрах Эггерца емкостью 50 мл. Можно колориметрировать и в высоких стаканчиках. Применение фотоколориметра не дает хороших результатов; очень удобно пользоваться фотометром (ФМ).

Реактивы

1. **Стандартный раствор фторида натрия.** Навеску 2,21 г чистого сухого фторида натрия, дважды перекристаллизованного и высушенного при 105—110°, растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 мл раствора содержит 1 мг F. 100 мл этого запасного раствора отбирают в мерную колбу на 1 л и доливают до метки водой. Полученный раствор, содержащий 0,1 мг F в 1 мл, употребляется для приготовления эталонных растворов.

2. **Раствор нитрата циркония** 1,84 г безводного нитрата циркония растворяют в 250 мл воды.

3. **Раствор ализаринового красного.** 0,37 г ализарин-сульфоната натрия (ализарин-S) растворяют в 250 мл холодной воды. Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают. Раствор должен быть совершенно прозрачным.

Приготовление кислого лака

К 25 мл раствора нитрата циркония (реактив 2) прибавляют 50 мл дистиллированной воды, медленно, при непрерывном помешивании, вливают 25 мл раствора ализарина, разбавляют водой до 500 мл, хорошо перемешивают, добавляют 500 мл 2 н. H_2SO_4 и снова перемешивают. Через час лак готов к употреблению. Кислый лак имеет желтый цвет. При добавлении лака к раствору

пробы, не содержащей фтора, окраска быстро переходит в розовую. С увеличением количества фтора цвет изменяется от розового к желтому. Лак устойчив в течение 1—2 дней.

Приготовление шкалы стандартных растворов

В колориметрические пробирки вводят из микробюретки 0,05—0,5 мл стандартного раствора фторида натрия с интервалами 0,05 мл и те же количества соляной кислоты, карбоната калий-натрия и других солей, которые вводились в раствор пробы.

Метод определения фтора с выделением его в виде H_2SiF_6 . Навеску спекают с двукратным количеством соды при 500° в течение часа [1]. Затем спек растворяют и отгоняют фтор, как описано на стр. 261.

В собранный дистиллат добавляют по каплям 40% раствор NaOH до посинения лакмусовой бумажки и упаривают его до объема 150 мл. Нейтрализуют раствор по лакмусу 0,1 н. HNO_3 (до слабого покраснения лакмуса), переводят в мерную колбу емкостью 200 мл, ополаскивая стакан водой, и доводят объем раствора до метки. Затем колориметрируют фтор, как при первом варианте метода.

Определение хлора

Навеску 1—2 г сплавляют с шестикратным количеством соды или, лучше, карбоната калий-натрия. Сплавление следует вести не слишком долго (только до спокойного плавления) и при не слишком высокой температуре. Сплав выщелачивают водой, водную вытяжку отфильтровывают и промывают горячей водой, содержащей немного соды. Фильтрат на холоду подкисляют азотной кислотой, не содержащей хлора, и прибавляют небольшой избыток нитрата серебра, до прекращения выпадения осадка; нагревают до кипения для свертывания осадка и дают отстояться. Все эти операции проводятся не на ярком свете; на солнце осадок темнеет с выделением металлического серебра. Для отстаивания осадок ставят в темное место; при этом следует его оберегать от попадания хлора из воздуха. Лучше всего поместить стакан в кристаллизатор с небольшим количеством воды и накрыть сверху большим стаканом (стр. 202).

Осадок отфильтровывают через тигель с пористым дном № 4, предварительно высушенный и взвешенный, и высушивают при 130° до постоянного веса. Взвешивают хлорид серебра; для пересчета на хлор вес осадка умножают на 0,2474.

Если осадок загрязнен кремневой кислотой, его фильтруют через бумажный фильтр, предварительно промытый горячей водой; осадок растворяют в аммиаке, удаляют его избыток нагреванием, пересаживают подкислением азотной кислотой с несколькими каплями нитрата серебра и фильтруют через пористый тигель.

При отсутствии пористых тиглей можно отфильтровать осадок через небольшой бумажный фильтр. Фильтр осторожно озоляют, смачивают остаток 1—2 каплями HNO_3 для окисления восстановленного серебра, осторожно выпаривают кислоту, затем смачивают 2—3 каплями HCl для перевода осадка в хлорид и слабо прокаливает до начала плавления осадка.

Необходимо ставить холостой опыт. Иногда поправка бывает настолько велика, что при невозможности достать другие реактивы от определения малых количеств хлора приходится отказываться.

Для вычисления поправки на кислород, эквивалентный хлору (стр. 134), умножают процентное содержание хлора на дробь $\frac{16}{35,45 \cdot 2} = 0,22$.

7. БОР

Малые количества бора в силикатах определяют колориметрическим путем. Бор при высоком содержании (турмалин, аксинит) может быть определен объемным путем. В обоих случаях породу разлагают сплавлением с содой или карбонатом калий-натрия. Методы подробно изложены в разделе «Бор и бораты».

8. СЕРА

Для определения серы растворимых сульфатов навеску 1—3 г кипятят с соляной кислотой, отфильтровывают нерастворимый остаток и в фильтрате осаждают серную кислоту хлоридом бария (стр. 179).

Общее содержание серы определяют из отдельной навески, разложенной сплавлением с содой и селитрой (стр. 178).

9. УГЛЕРОД

Углерод определяют сжиганием навески в трубчатой печи в струе кислорода и поглощением выделяемой двуокиси углерода аскаритом, натронной известью или раствором едкого кали (стр. 41).

Если порода содержит карбонаты, то из одной навески определяют сжиганием суммарное содержание CO_2 , а из другой — CO_2 карбонатов разложением кислотой. Вторую величину вычитают из первой и остаток пересчитывают на углерод умножением на 0,2729.

XV. СПЕЦИАЛЬНЫЕ СЛУЧАИ АНАЛИЗА

1. НЕКОТОРЫЕ УКАЗАНИЯ ПО АНАЛИЗУ МИНЕРАЛОВ

При анализе отобранных зерен чистого минерала количество имеющегося в распоряжении материала по большей части очень невелико; чтобы наиболее полно его использовать, приходится

комбинировать определения, обычно выполняемые из отдельных навесок.

В анализ «основной навески» включаются также определения гигроскопической и конституционной воды (или потери при прокаливании). Если определяют потерю при прокаливании, то навеску помещают в платиновый тигель, высушивают в термостате при 105—110° до постоянного веса, далее в том же тигле определяют потерю при прокаливании и затем проводят сплавление с содой. Если содержание воды определяется прямым путем, навеску берут в кварцевую или платиновую лодочку и взвешивание производят в пробирке с притертой пробкой. После определения гигроскопической воды определяют конституционную воду и двуокись углерода; затем навеску переносят в тигель, очищают стенки лодочки сухой содой, которую сыпают в тот же тигель, и далее проводят сплавление. Этот метод неприменим, если порода при прокаливании спекается.

Гигроскопическую воду часто определяют из навески для определения щелочных металлов; высушивание производится обычным путем в бюксе. Не следует сушить навеску для определения закисного железа.

Хром и ванадий также могут быть определены из основной навески, для чего содовый сплав выщелачивают водой и водную вытяжку отфильтровывают. Хром определяют в щелочном растворе по окраске хромата, затем подкисляют вытяжку азотной кислотой и определяют ванадий перекисным методом. После этого водную вытяжку присоединяют к разложенному соляной кислотой нерастворимому остатку и ведут анализ по обычной схеме.

Если титан и железо определяют из навески для закисного железа, осадок полуторных окислов основной навески после растворения в серной кислоте и выделения добавочного кремнезема может быть использован для определения фосфора, бериллия, циркония и редкоземельных элементов; однако, если их содержание очень мало, лучше брать отдельную навеску.

Из навески для щелочных металлов определяют марганец. Если определяют щелочные металлы методом разложения плавиковой и серной кислотами с последующей обработкой спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония, то из этой навески можно определить все основные компоненты, кроме кремнезема. Однако при высоком содержании магния этим методом лучше не пользоваться (стр. 105).

При работе с малыми навесками взвешивание лучше производить на микровесах. При объемных определениях следует пользоваться микробюреткой или употреблять более разбавленные титрованные растворы. Необходимо применять проверенные реактивы и ставить холостой опыт. При объемных определениях следует также вводить поправку на количество титрованного раствора, требуемое для изменения окраски индикатора в данном объеме раствора.

Анализ при малом количестве материала, в особенности с комбинированием навесок, значительно длиннее обычного, так как он требует большого внимания и исключает возможность массовой работы.

Если даже материала и не очень мало, все же для сбережения его, а также реактивов и времени на разложение целесообразно объединять такие определения, где одни из искоемых компонентов выделяются в осадок, другие переводятся в раствор. Так, определения хрома, ванадия, серы, фосфора, хлора, переходящих в водную вытяжку после сплавления, целесообразно объединять с определениями никеля, кобальта, циркония, бария и т. д., если их количества соизмеримы. Определение бария и свинца, отделяемых в виде сульфатов, можно совместить с определением циркония и других элементов, образующих растворимые сульфаты. Нежелательны методы, при которых искомый компонент распределяется между раствором и осадком. Так, метод разложения плавиковой кислотой, являющийся основным методом отделения редкоземельных элементов и кальция от ниобия, тантала, титана, не рационален для определения алюминия, железа и марганца, частично попадающих в осадок.

Анализ турмалина

При анализе турмалина аналитик встречает ряд затруднений, вызываемых одновременным присутствием значительных количеств бора и фтора и трудностью разложения пробы.

Необходимо учесть следующие замечания.

1. При выделении кремневой кислоты следует удалять бор выпариванием с соляной кислотой и спиртом. Бор загрязняет также осадок хлоридов щелочных металлов, придавая сухому остатку характер стекловидных зернышек; о способах удаления бора — см. стр. 122.

2. Закисное железо редко удается определять обычным путем, так как многие турмалины плохо разлагаются плавиковой и серной кислотами. Обычно приходится применять разложение пробы серной кислотой под давлением (стр. 389). Вследствие относительно высокого содержания кремнезема иногда приходится прерывать нагревание, по охлаждении извлекать трубку и взбалтывать ее содержимое, так как выделяющаяся кремневая кислота обволакивает неразложившиеся частицы.

3. Некоторые турмалины отдают воду при температуре выше 1000°; поэтому воду следует определять методом сплавления с вольфрамом натрия (стр. 39). Если введение вольфрама нежелательно, так как навеску предполагают использовать и для других определений, то приходится устанавливать потерю при прокаливании, учитывая, что фтор удаляется полностью, а бор не улетучивается. Определять содержание воды прокаливанием в трубчатой

печи без плавня не следует, так как фтор будет разъедать кварцевую трубку.

4. Как показали работы Н. В. Левенфиш [4], при объемном определении бора возможен неполный переход его в водную вытяжку содового сплава, если отношение $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ в минерале менее 2 : 1. В таких случаях приходится при сплавлении добавлять кремнезем до указанного соотношения.

Анализ слюд

Вследствие трудности измельчения слюд возможны потери от недостаточно хорошего смешения пробы и реактивов при определении щелочных металлов методом спекания. Проверка полноты разложения растворением остатка в соляной кислоте не всегда достигает цели, так как многие слюды разлагаются кислотами. Следует предварительно прокалывать навеску (стр. 102).

Некоторые слюды отдают воду при очень высокой температуре, причем улетучивается и фтор; поэтому к слюдам относится все сказанное об определении воды в турмалине.

При определении фтора после выделения в виде H_2SiF_6 , как показал опыт лаборатории ВИМС, необходимо предварительно спекать навеску с двукратным количеством соды (подробнее см. стр. 136). При высоком содержании фтора рекомендуется разлагать сплав для определения кремнезема в присутствии борной кислоты с последующим удалением бора (стр. 84).

Анализ слюд с высоким содержанием лития описан на стр. 115.

Минералы группы силлиманита

Минералы группы силлиманита (с общей формулой Al_2SiO_5) чрезвычайно стойки по отношению к большинству химических агентов. Их анализ описан в разделе «Алюминий и его руды».

Анализ хромовых силикатов

Анализ хромовых силикатов (уваровит, волконсконт) целесообразно начинать сплавлением с содой и переводом хрома и алюминия в водную вытяжку. Для полного извлечения алюминия следует при выщелачивании сплава водой добавить едкий натр. В отфильтрованной щелочной вытяжке осаждают алюминий вместе с кремневой кислотой кипячением с нитратом аммония (стр. 394); осадок смывают с фильтра, разлагают соляной кислотой и выделяют кремневую кислоту обычным путем. Можно определить ее и обработкой прокаленного осадка ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) плавиковой и серной кислотами; при этом требуется большая осторожность при удалении серной кислоты во избежание разбрызгивания.

В фильтрате от алюминия осаждают хром аммиаком после восстановления спиртом и соляной кислотой и определяют его весовым или объемным путем (см. «Хром и его руды»). Нерастворимый остаток после водной вытяжки анализируют по обычной схеме силикатного анализа.

Схемы анализа силикатных минералов с высоким содержанием цветных и редких металлов даны в соответствующих главах.

2. АНАЛИЗ ГЛИН

При анализе глин обычно требуются определения SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , потери при прокаливании, иногда также щелочных металлов и серы. Так как содержание гигроскопической воды нередко достигает нескольких процентов и колеблется в зависимости от влажности воздуха, анализ следует производить из высушенной навески или одновременно с взятием навески для общего анализа определять гигроскопическую воду высушиванием навески в термостате. Результаты анализа пересчитывают на высушенную при $105-110^\circ$ навеску.

Для технического анализа, в особенности при массовой работе, следует предпочесть разложение смесью кислот, применяемое при анализе бокситов (стр. 574).

Если вести анализ методом сплавления, навеску необходимо прокалить (не доводя до спекания), так как глины нередко содержат значительные количества органических веществ. Ход анализа обычный; так как содержание титана нередко доходит до 3—4%, то фильтрат от кремневой кислоты часто бывает мутный, на что не следует обращать внимания. Остаток после удаления кремневой кислоты можно считать за полуторные окислы. При высоком содержании титана вес остатка может достигать 0,01—0,015 г.

Железо определяют объемным или колориметрическим методом (с сульфосалициловой кислотой) из аликвотной части раствора после удаления кремневой кислоты (раствор следует прокипятить для разрушения желатинны) или из осадка полуторных окислов. Кремнеземом в осадке полуторных окислов можно пренебречь. Осаждение кальция производится как в обычном силикатном анализе; так как содержание магния почти всегда невысоко, большого избытка оксалата аммония можно не вводить и осадок оксалата кальция можно не переосаждать.

Если определения магния не требуется, кальций можно определить из аликвотной части раствора без отделения полуторных окислов. Магний определяют объемным путем или колориметрическим по фосфору.

Ускоренные методы анализа со сплавлением со щелочью в никелевом тигле и объемным определением кремневой кислоты и алюминия разработаны лабораторией ВИМС и изложены в брошюре П. И. Васильева [2].

3. АНАЛИЗ ПОРОД С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА (пески, кварциты)

В чистых кварцевых песках содержание кремнезема нередко превышает 99%; часто встречаются, однако, пески со значительным количеством силикатов, главным образом полевых шпатов. Высокое содержание кремнезема заставляет изменять обычный ход анализа.

Для чистых высокопроцентных кварцевых песков и кварца правильное определять примеси, а содержание кремнезема давать по разности.

Если требуется определить кремнезём, то это обычно делают из отдельной навески. Методы определения кремнезема при его высоком содержании подробно описаны на стр. 84.

Если кремнезем определялся обработкой плавиковой и азотной или серной кислотами, то при малом количестве материала можно сплавить остаток после отгонки фтористого кремния с содой и далее анализировать как силикат. Лучше определять примеси из отдельной, большей навески (2—10 г, в зависимости от содержания примесей), разложенной плавиковой и серной кислотами (стр. 77). Следует при этом учитывать, что кварц относительно трудно разлагается плавиковой и серной кислотами и что необходимо тонкое измельчение пробы.

Остаток после удаления фтора двукратным выпариванием смачивают 1—2 мл HCl , дают постоять 5—10 мин., разбавляют 20—30 мл воды и дальше ведут анализ по обычной схеме, применяя, конечно, меньшие объемы и меньшие количества реактивов. Необходимо ставить холостой опыт.

Железо определяют колориметрическим путем (роданидным или сульфосалицилатным методом) из аликвотной части раствора или из осадка полуторных окислов (см. «Железо и его руды»). Для этого определения при анализе кварца или песков для стекольной промышленности особенно важна проверка реактивов. Нередко кислоты и сода загрязнены железом в количестве, превышающем его содержание в пробе.

Щелочные металлы можно определять из отдельной навески или из одной навески с остальными компонентами (кроме кремнезема), также применяя разложение плавиковой и серной кислотами. Осаждение карбонатом аммония можно исключить и выделять полуторные окислы вместе с кальцием и магнием спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония. Осадок растворяют в соляной кислоте и анализируют по обычной схеме; фильтрат выпаривают и определяют сумму щелочных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бочарова А. П. Бюллетень ВИС, № 10, 9 (1951)
- 2 Васильев П. И. Ускоренный анализ силикатов. Госгеолгиздат, 1951.
- 3 Гровс А. Анализ силикатов. ИЛ, 1953.

4. Левенфиш Н. В. Анализ турмалина. Труды Центральной лаборатории треста «Русские самоцветы» Вып. 5, 1938.
 5. Ляссёйр А. Анализ силикатов. ИЛ, 1954.
 6. Методические указания по сокращенным анализам. Под ред. В. И. Лисицына. Гостеолиздат, 1950.
 7. Морачевский Ю. В. Источники ошибок силикатного анализа. Труды I Совещания химиков ГГРУ. Геолиздат, 1931.
 8. Тумидович Л. Б. Бюллетень ВИМС, № 3, 21 (1956).
 9. Щербов Д. П. Ж. анал. хим., IV, № 3, 152 (1949).
 10. Lamat W. Z. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 3 (1945).
 11. Welis R. S. и Stevens R. E. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6, 439 (1934); см. также Hillebrand и Lundell, [9], стр. 659.
-

КАРБОНАТНЫЕ ПОРОДЫ

1. ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Карбонатные породы представляют собою более или менее сложный минеральный комплекс, который можно разделить на три группы компонентов: 1) собственно карбонатные минералы, 2) силикаты и кварц, 3) прочие минеральные включения. Количественные соотношения этих групп компонентов и характер карбонатных минералов определяют техническую ценность породы.

Первая группа — карбонатная — представлена кальцитом (или арагонитом), доломитом и магнезитом — одним из этих минералов или, чаще всего, смесью их, в особенности смесью кальцита и доломита. Карбонатные минералы могут содержать в небольших количествах карбонаты железа, марганца, цинка и стронция.

ТАБЛИЦА 1

Карбонаты кальция и магния

Название	Формула	Состав, %	Уд. вес и кристаллическая форма	Отношение	
				к нагреванию	к растворителям
Кальцит	CaCO_3	CaO — 56,04 CO ₂ — 43,96	2,71, тригональная	Диссоциирует при 897°	Легко растворяется в разбавленных растворах минеральных и уксусной кислот
Арагонит	CaCO_3	CaO — 56,04 CO ₂ — 43,96	ромбическая	То же	
Доломит	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	CaO — 30,42 MgO — 21,86 CO ₂ — 47,72	2,67 тригональная	При 765° разлагается на CaCO_3 и MgO	Медленно растворяется в минеральных и уксусной кислотах, легко — при нагревании
Магнезит	MgCO_3	MgO — 47,82 CO ₂ — 52,18	3,04, тригональная	Диссоциирует при 610°	При нагревании медленно растворяется в минеральных кислотах

В табл. 1 приведены некоторые данные о главнейших карбонатных минералах кальция и магния. О карбонатах других металлов — см. соответствующие разделы.

Вторая группа компонентов — силикатная, обычный «нерастворимый остаток» — может заключать кварц, аморфные формы кремнезема, разнообразные силикаты. Содержание этой группы компонентов колеблется в широких пределах — от долей процента в «чистых» известняках и доломитовых породах до десятков процентов в мергелях и карбонатных глинах.

К третьей группе компонентов относятся: пирит — FeS_2 (редко — другие сульфиды), сульфаты кальция, фосфат кальция, иногда фосфат железа, гидратированные и безводные окислы железа (возможно — алюминия, марганца), двуокись титана и растворимые соли, особенно галит (NaCl). Распространенной примесью в карбонатных породах являются органические вещества, окрашивающие породы в серые и темные цвета.

Содержание компонентов третьей группы большей частью незначительно, однако их определение необходимо — иногда для технологической оценки породы, иногда для заключений об условиях образования породы или для уточнения ее стратиграфического положения.

Встречаются карбонатные породы с большим содержанием компонентов третьей группы. В этом случае они получают специальные названия: гипсоносные мергели, известняки, соленосные мергели, битуминозные известняки и т. п.

II. КАЧЕСТВЕННАЯ ДИАГНОСТИКА КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Все карбонатные минералы растворяются в кислотах с выделением углекислого газа. В геологической практике общепринято открывать наличие карбонатов по «вскипанию» их при смачивании соляной кислотой.

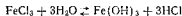
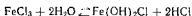
Известно, что скорость взаимодействия различных карбонатных минералов с кислотами различна: скорость реакции при прочих равных условиях возрастает в ряду магнезит-доломит-кальцит. Скорость реакции возрастает с увеличением концентрации кислоты, с повышением температуры, при которой производится обработка кислотой, и зависит от «силы» кислоты. Весьма существенным фактором является степень измельчения карбонатного материала.

Приводим данные относительно времени, требующегося для растворения магнезита и доломита при различных условиях обработки их кислотами (Е. Н. Егорова, ВСЕГЕИ). Навеска 5 г доломитовой породы, содержащей 86% доломита и 8,3% кальцита, крупностью 200 меш полностью разлагалась 200 мл 2,5% раствора HCl при комнатной температуре при непрерывном автоматическом перемешивании раствора. Навеска 10 г доломитизированного мергеля, содержащего 60% доломита, также тонкоизмельченная, полностью была разложена 5% раствором CH_3COOH без нагревания и без перемешивания за 12 час. Навеска магнезита, заключающего 99% минерала-магнезита, величиной 5 г (такой же степени измельчения) была полностью разложена 2,5% раствором HCl без нагревания за 3 часа, а на кипящей водяной бане (при перемешивании

в обоих случаях) — за 19 мин. В холодной разбавленной уксусной кислоте магнезит растворяется очень медленно.

Различие в скорости разложения карбонатов кислотами используется для ориентировочного полевого определения карбонатных пород: наличие кальцита устанавливается по энергично протекающей реакции с соляной кислотой на холоду, наличие доломита — по слабому выделению углекислого газа на холоду и достаточно энергичному при нагревании.

Ряд методов лабораторного определения карбонатных минералов заключается в обработке зерен грубоизмельченной породы растворами гидролизующих солей слабых оснований, например хлорного железа, хлорида алюминия, нитрата меди. Как известно, гидролиз солей, образованных слабыми основаниями, ведет к образованию гидроокиси или основной соли металла и освобождению кислот; например гидролиз хлорного железа может быть выражен уравнениями



Равновесие этих реакций сильно сдвинуто влево. Если в такой раствор внести карбонат, то он нейтрализует освобождающуюся в результате гидролиза кислоту и равновесие сдвигается в сторону образования осадка (вправо).

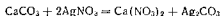
Чем больше скорость реакции между карбонатом и кислотой, тем скорее будет наблюдаться и образование осадка. Зерна кальцита быстро покрываются бурным налетом гидроокиси железа, в то время как зерна доломита и тем более магнезита будут окрашиваться лишь очень медленно.

Для осуществления реакции с хлорным железом зерна грубоизмельченного минерала (или породы) помещаются в пробирку, в нее вливается 10% раствор FeCl_3 и содержимое пробирки взбалтывается. Кальцит покрывается бурным налетом.

Реакция между карбонатами и нитратом меди, основанная также на гидролизе последней, сопровождается образованием на зернах кальцита зеленого осадка основной соли меди.

Реакция выполняется аналогично описанной реакции с хлорным железом, но требует нескольких минут кипячения раствора. Концентрация раствора соли меди не имеет существенного значения.

Иного характера реакция происходит при обработке карбонатных минералов раствором нитрата серебра. Зерна кальцита при обработке 10% раствором AgNO_3 при 60—70° покрываются налетом карбоната серебра в результате обменной реакции



После нескольких минут обработки зерна карбоната отфильтровываются и тщательно промываются водой до полного удаления нитрата серебра (проба на серебро), а затем погружаются в разбавленный раствор хромата калия. При этом на зернах кальцита образуется красно-коричневая пленка хромата серебра. Зерна доломита и магнезита не реагируют с нитратом серебра и поэтому на них не образуется налета хромата серебра.

Для отличия доломита от магнезита предложено использовать различное отношение их к спиртно-щелочному раствору дифенилкарбазид $\text{OC}(\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [33]. В углубление капельной пластинки (или в маленькую фарфоровую чашку, тигелек) помещают 1—2 капли 1% спиртно-щелочного раствора дифенилкарбазид и в раствор опускают кусочек испытуемого материала величиной с булавочную головку. Через 5 мин. окрашенный раствор удаляют пилеткой и замещают его горячей водой, повторяя эту операцию до тех пор, пока промывная жидкость не станет бесцветной. Магнезит при такой обработке окрашивается в красно-фиолетовый цвет, а доломит остается бесцветным; кальцит не мешает реакции. При отрицательной пробе на магнезит испытание повторяют с кусочком предварительно прокаленного материала; появление окраски в этом случае свидетельствует о наличии доломита.

Расчет минералогического состава породы, при котором весь магний относят к доломиту, является условным. С помощью этой интересной реакции в расчет могут быть внесены поправки или он может стать более достоверным (если испытание покажет отсутствие магнезита).

Описанные методы диагностики предусматривают обработку зерен грубоизмельченной породы. Нами были предложены методы полевой диагностики карбонатных пород без отбора пробы непосредственно на поверхности горной выработки или естественного обнажения, основанные на том же различии в скорости реакции между карбонатами и раствором кислоты. Рекомендованы два метода: метод нейтрализации и титановый.

Метод нейтрализации заключается в смачивании поверхности породы раствором кислоты, содержащим индикатор (например метиловый оранжевый) и клеящее вещество; тонкий слой раствора наносится на поверхность породы кистью. Кислый раствор окрашен в красный цвет, на поверхности известняка кислота очень быстро нейтрализуется, и красная окраска клеевой пленки смешается желтой; на поверхности доломитовой породы нейтрализация кислоты протекает медленно, и окраска пленки остается некоторое время розовой, лишь постепенно желтеющей. Клей, повышая вязкость раствора, уменьшает растекание его по поверхности.

Метод позволяет легко отличить без отбора пробы чистый известняк от чисто доломитовой породы, тем более — минерал кальцит от доломита, но не дает определенного ответа в том случае (весьма распространенном), когда порода заключает и кальцит и доломит одновременно. Быстрое исчезновение розовой окраски в таких случаях — признак присутствия кальцита, но не доказательство отсутствия доломита. Это — общий недостаток методов, основанных на скорости взаимодействия карбонатов с кислотой. Необходимо учитывать также степень пористости или, наоборот, плотности породы: пористая, рыхлая порода вследствие большей удельной поверхности при прочих равных условиях будет реагировать с кислотой, очевидно, скорее, чем плотная.

Выбор концентрации кислоты имеет существенное значение. Если упростить задачу, поставив ее целью только отличие чисто кальцитовой породы от чисто доломитовой, исключив таким образом породы смешанного состава, то целесообразно применить более разбавленную кислоту, например 0,1 н. (8 мл конц. HCl на 1 л). Такая кислота мгновенно нейтрализуется кальцитом, и окраска сразу меняется на желтую. Но если кислота действует на породу смешанного состава (кальцито-доломитовую), то концентрация кислоты необходимо повысить; заключенного в породе кальцита даже при невысоком его содержании может хватить на нейтрализацию очень разбавленной кислоты и цвет пленки изменится; наблюдатель решит, что порода сложена кальцитом, хотя в ее составе преобладает доломит. Поэтому для пород смешанного состава мы остановились на 0,5—1 н. растворах кислоты. При этом шансы на то, что кальцита будет достаточно для быстрой нейтрализации становятся меньшими. С другой стороны, и различие в скорости реакции при применении более концентрированной кислоты меньше, и четкость реакции повышается.

Отметим еще, что клеевая пленка не должна быть ни чрезмерно вязкой, ни чрезмерно толстой: в обоих случаях диффузия кислоты в пору была бы затруднена.

Несмотря на большое число приведенных оговорок, предлагаемый метод при полевой работе может оказаться полезным, так как при некотором навыке можно научиться учитывать особенности породы и давать правильные заключения о ее составе.

Мы пользовались раствором кислоты, полученным разбавлением водой 40—50 мл конц. HCl до 1 л; в раствор вводили около 100 г декстрина и около 0,15 г метилового оранжевого. Для повышения четкости изменения окраски можно пользоваться смешанным индикатором — смесью метилового оранжевого и индик. кислая форма такого смешанного индикатора окрашена в фиолетовый цвет, а щелочная — в зеленый.

Титановый метод характеристики карбонатов заключается в смачивании поверхности породы кислым раствором (0,5—1 н. HCl), содержащим немного

соли титана (желательно хлорида, концентрация которого равна 0,5 г/л, в пересчете на двуокись титана) и немного перекиси водорода (10 мл 3% раствора на 1 л). Раствор, окрашенный в цвет чая, приходя в соприкосновение с породой, содержащей кальцит, обесцвечивается (вследствие нейтрализации кислоты); на поверхности доломита окраска исчезает медленно. И в этом случае в раствор следует ввести декстрин или иное клеящее вещество, повышающее вязкость раствора. Все ограничения, изложенные выше для метода нейтрализации, сохраняют свое значение и для титанового метода.

III. ОБЪЕМ АНАЛИЗА (ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ КОМПОНЕНТЫ)

В связи с разнообразием заданий полезно выделить следующие три типа анализов, различающихся перечнем определяемых компонентов и требуемой степенью точности и, в соответствии со всем этим, методикой выполнения.

1. *Неполный технический анализ*, ставящий своей целью лишь общую характеристику состава породы. Анализ включает определение окисей кальция и магния и не растворимого в кислотах остатка. Этих данных достаточно для расчета основных показателей породы: степени карбонатизации (K) и степени доломитизации (D).

Неполный анализ не требует высокой точности результатов. Для его выполнения целесообразно применять ускоренные методы анализа, базирующиеся на объемно-аналитических определениях.

2. *Полный технический анализ*, ставящий своей целью выявление состава породы с полнотой, достаточной для ее технологической оценки. Анализ включает определения SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , потери при прокаливании и гигроскопической воды. В специальных случаях этот перечень пополняется определением общего содержания серы. При малом содержании силикатов иногда оказывается возможным отказаться от раздельного определения алюминия, железа и титана и заменить их одним определением суммы полуторных окислов.

Часто в лабораторию поступает задание, требующее определения нерастворимого остатка, суммы полуторных окислов и т. д., т. е. в приведенном выше перечне определение кремнезема заменяется определением нерастворимого остатка, что не является рациональным. Определение нерастворимого остатка уместно при неполном анализе, поскольку оно дает приближенное представление о содержании «силикатного остова». Если же требуется более точная характеристика состава, даваемая полным анализом, то содержание нерастворимого остатка нельзя приравнивать содержанию кремнезема, а содержание алюминия и железа, найденное в растворе после отделения нерастворимого остатка, не отражает их истинного содержания в породе, поскольку часть их принадлежит силикатам и входит в состав нерастворимого остатка. Такое определение полуторных окислов наряду с нерастворимым остатком не имеет смысла.

3. *Специальный анализ*, объединяющий задания, ставящие целью углубленное изучение вещественного состава породы. Сюда отно-

сятся, например, определение малых содержаний различных сопутствующих элементов, полный анализ силикатной части породы с определением щелочных металлов (которые в составе карбонатной породы обычно приурочены к силикатам, если порода не соленосна), фазовый анализ породы (например определение содержания различных одновременно присутствующих серусодержащих минералов, уточнение распределения кальция между различными порообразующими минералами и т. п.).

IV. НЕПОЛНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Как указывалось на стр. 148, неполный анализ ставит своей целью общую характеристику состава породы, получение данных достаточных для расчета основных показателей, — степени карбонатизации (т. е. суммы процентов карбонатов кальция и магния) и степени доломитизации (процент минерала-доломита к сумме карбонатов).

Один путь решения этой задачи — непосредственное определение нерастворимого остатка и окисей кальция и магния; содержание карбонатов легко рассчитывается по найденным величинам содержания окисей кальция и магния. Сумма вычисленных таким образом процентов карбонатов и процента не растворимого в кислоте остатка должна быть близкой к 100%. Обычно она оказывается несколько меньше ста процентов: разница падает на воду и другие не учтенные анализом компоненты; эта разница обычно не превышает 1—2%.

Этот путь анализа достаточно длителен и по своей трудоемкости мало отличается от полного технического анализа, особенно от упрощенных его вариантов. Поэтому мы не описываем методики выполнения анализа, отсылая интересующихся к методике полного анализа, в которой указаны и пути его упрощения.

Другой путь основывается на допущениях, что сумма процентов карбонатов кальция и магния и нерастворимого остатка равна 100% и что окиси кальция и магния, переходящие в раствор при обработке навески кислотой, полностью связаны с двуокисью углерода в карбонаты.

Эти допущения, в большинстве случаев (и особенно при малом содержании нерастворимого остатка) вполне оправданные (т. е. не приводящие к существенным ошибкам), позволяют определять только два из указанных трех компонентов, а содержание третьего вычислять по разности. Эти допущения, далее, позволяют выполнить анализ в кратчайший срок методами, удовлетворяющими требованиям экспрессных методов.

С учетом сделанных допущений достаточно произвести два из следующих четырех определений: нерастворимый остаток, CaO , MgO и CO_2 .

Из шести возможных сочетаний этих четырех определений по два не решает задачи только одно: определение нерастворимого остатка и CO_2 ; из этих двух цифр нельзя рассчитать состава породы. Остальные пять сочетаний достаточны для расчета состава: 1) нерастворимый остаток и CaO ; 2) нерастворимый остаток и MgO ; 3) CaO и MgO ; 4) CaO и CO_2 ; 5) MgO и CO_2 .

Определение нерастворимого остатка, принципиально простое, связано (стр. 157) с неизбежностью значительной затраты времени, поэтому два первых сочетания мы исключаем, как не удовлетворяющие требованиям экспрессности.

Определение CaO и MgO (3-е сочетание) можно произвести общими методами.

Два последних сочетания (4 и 5) требуют определения одного из окислов металлов (CaO или MgO) и CO_2 . Эти сочетания представляют наибольший интерес.

Для определения CO_2 объемным методом¹ навеску породы растворяют в определенном объеме титрованного раствора соляной кислоты и затем титруют избыток кислоты раствором щелочи в присутствии метилового красного.

Выбор индикатора имеет существенное значение: дело в том, что кислота не только переводит в раствор карбонаты, но в некоторой мере, неодинаковой для различных пород, растворяет компоненты силикатного остова (Al_2O_3 , Fe_2O_3), также возможную примесь минералов-окислов железа; в результате расход кислоты несколько превышает тот, который обусловлен имеющимися карбонатами. При обратном титровании раствором щелочи сперва будет нейтрализоваться избыток кислоты, а далее щелочь будет расходоваться на осаждение гидроокисей алюминия и железа. Если в качестве индикатора применен метиловый оранжевый, то «перерасход» щелочи будет меньше «перерасхода» кислоты; лучше поэтому пользоваться индикатором с интервалом перехода окрасок, лежащим в области более высоких pH, например метиловым красным. При этом щелочь при обратном титровании будет расходоваться не только на нейтрализацию кислоты, но и на осаждение гидроокисей металлов, перешедших в раствор при кислотной обработке, и «перерасход» щелочи окажется равным перерасходу кислоты, иначе говоря разность окажется отвечающей содержанию CO_2 .

Вторым определяемым компонентом может быть или CaO (сочетание 4), или MgO (сочетание 5). Ряд авторов [2, 10, 11] рекомендует определять кальций путем осаждения его избытком титрованного раствора оксалата аммония, фильтрования осадка и определения в фильтрате избытка щавелевой кислоты титрованием раствором

¹ Весовые методы определения CO_2 в данном случае непригодны. Точный метод взвешивания выделенного при кислотной обработке CO_2 (стр. 124) сложен по аппаратуре и длителен по исполнению; метод извешивания «кальциметра» связан с применением хрупкой аппаратуры, а по точности результатов не лучше объемного. Анализ с применением термовесовой установки — см. стр. 169.

перманганата калия. Содержание MgO рассчитывается по избытку CO_2 после вычисления процента CO_2 , связываемого найденным количеством CaO . Мы считаем такой путь анализа недостаточно надежным в отношении достоверности полученной величины содержания MgO , так как в большинстве случаев в карбонатных породах содержание кальция значительно выше содержания магния и расчет небольшого процента последнего основывается на разности между двумя большими числами (общий процент CO_2 минус процент CO_2 , связанной с CaO). Поэтому метод расчета состава породы по найденным величинам содержания CaO и CO_2 следует считать пригодным лишь для анализа доломитовых пород, богатых магнием, и непригодным для известняков с небольшим содержанием магния.

Более достоверные данные получаются при расчете состава породы по величинам MgO и CO_2 . Метод объемного определения магния, основанный на осаждении его гидроксидом избытком титрованного раствора щелочи, отделении осадка фильтрованием и обратном титровании избытка щелочи титрованным раствором кислоты в фильтрате, принадлежит к давно известным методам, имеющим ряд вариантов [4, 8, 9, 10]. Большинство этих вариантов предусматривает введение избытка титрованного раствора едкого натра для осаждения гидроксидов. Так как практически трудно получить раствор едкого натра, не содержащий карбоната натрия, а наличие последнего неизбежно привело бы к ошибкам (так как вместе с гидроксидом магния стал бы осаждаться и карбонат кальция), то мы считаем все варианты, предусматривающие осаждение едким натром, непригодными и рекомендуем пользоваться раствором едкого барита: в этом случае попадание в раствор CO_2 ведет к выпадению карбоната бария в осадок и раствор остается свободным от карбонатов.

Ниже описываются оба варианта: кальциевый (определение CaO и CO_2), который мы считаем пригодным лишь для богатых магнием пород, и магниевый (определение MgO и CO_2), который может быть рекомендован как универсальный, пригодный для любых количеств доломита в породе; описывается также комбинированный метод, предусматривающий объемное определение всех трех компонентов — CaO , MgO и CO_2 .

1. КАЛЬЦИЕВЫЙ ВАРИАНТ ЭКСПРЕССНОГО АНАЛИЗА [2]

Навеску породы 0,2 г помещают в коническую колбу емкостью 100—150 мл и смачивают дистиллированной водой, затем с помощью

¹ П. И. Васильев рекомендует вести обратное титрование с метиловым оранжевым в качестве индикатора. По изложенным выше соображениям мы предпочитаем метиловый красный. Далее, П. И. Васильев советует вести осаждение оксалата кальция непосредственно в мерной колбе. Поскольку осаждение требует нагревания раствора, мы переносим в мерную колбу раствор с уже осажденным осадком.

бюретки или выверенной пипетки в колбу вводят 25 мл 0,2 н. раствора HCl . Колбу закрывают пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой диаметром 3—5 мм, длиной 25 см. Колбу нагревают на электрической плитке до окончания разложения породы (до прекращения выделения пузырьков углекислого газа). Во время разложения породы раствор не должен кипеть во избежание потери соляной кислоты; по окончании разложения раствор доводят до кипения, прекращают нагревание и омывают водой пробку, трубку (обратный холодильник) и стенки колбы. К охлажденному раствору прибавляют три капли 0,1% водного раствора метилового красного и титруют избыток кислоты 0,2 н. раствором NaOH до перехода розовой окраски в желтую.¹

Затем в том же растворе определяют содержание кальция. Для этого в колбочку вводят по каплям раствор перманганата калия (до розовой окраски) для окисления закиси железа и органических веществ, если они содержались в породе. После этого содержимое колбочки переносят в стакан, колбочку омывают водой, к нагретому раствору прибавляют аммиак до появления слабого запаха (несколько капель) и из бюретки при непрерывном перемешивании вводят 25 мл 0,2 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Содержимое стакана нагревают до кипения, затем охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 200 мл и разбавляют водой до метки колбы. После тщательного перемешивания раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую мерную колбу емкостью 100 мл; первые две порции фильтрата — по 10—15 мл каждая — отбрасываются. Фильтрование продолжается, пока объем фильтрата не станет равным 100 мл (до метки колбы).

Отмеренную таким образом порцию фильтрата переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 20 мл разбавленной (1:5) H_2SO_4 , нагревают раствор до 70—80° и титруют избыток оксалата 0,1 н. раствором KMnO_4 до розового окрашивания.

Расчет состава породы производят следующим образом.

$$\%_{\text{в}} \text{CO}_2 = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 22}{a 10}$$

где V_1 — объем введенного раствора кислоты, мл;

N_1 — нормальность раствора кислоты;

V_2 — объем израсходованного на обратное титрование раствора щелочи (удвоенный, с учетом aliquotной части), мл;

N_2 — нормальность раствора щелочи;

a — навеска породы, г.

$$\%_{\text{в}} \text{CaO} = \frac{(V_3 N_3 - V_1 N_1) 28}{a 10}$$

где V_3 — объем введенного раствора оксалата аммония, мл;

N_3 — нормальность раствора оксалата аммония;

¹ Этот метод определения CO_2 непригоден при значительном содержании сидерита, так как дает резко повышенные результаты.

V_1 — объем раствора перманганата калия, израсходованный на обратное титрование избытка щавелевой кислоты, мл;

N_1 — нормальность этого раствора;

a — навеска, г.

Дальнейший расчет состава породы такой: процент CaO , умноженный на 0,7848, дает процент CO_2 , связанной с кальцием в карбонат кальция. Вычитанием найденного процента связанной с кальцием CO_2 из общего его содержания получаем процент CO_2 , связанной с окисью магния. Наконец, умножив найденную разность на коэффициент 0,9162, получаем процент MgO .

Раствор оксалата аммония готовят растворением 15 г соли в воде и разбавлением полученного раствора водой до литра. Нормальность его устанавливается по титрованному раствору перманганата калия. Приготовление титрованных растворов кислоты, щелочи и перманганата калия описано в разделе «Препаративная работа».

2. МАГНИЕВЫЙ ВАРИАНТ ЭКСПРЕССНОГО АНАЛИЗА

Навеску породы 0,5 г помещают в коническую колбу емкостью 100—150 мл, смачивают водой и затем вводят в колбу 25 мл 0,5 н. раствора HCl . Колбу закрывают пробкой со вставленной в нее трубкой, как описано для кальциевого варианта. Разложение ведут при умеренном нагревании. По окончании разложения нагревание увеличивают и раствор кипятят 3—5 мин. и затем охлаждают. По охлаждении пробку, трубку и стенки колбы омывают водой, в раствор вводят две капли раствора метилового красного и производят титрование избытка кислоты 0,2 н. раствором Ba(OH)_2 до перехода розовой окраски в желтую.

Если нерастворимый остаток велик или окрашен, то может оказаться затрудненным фиксирование эквивалентной точки. В таких случаях раствор перед обратным титрованием переносят вместе с осадком в мерную колбу подходящей емкости, доводят объем раствора водой до метки колбы, тщательно перемешивают и отфильтровывают часть его через сухой фильтр в сухую мерную колбу, пока последняя не наполнится до метки. Если трудно подобрать мерные колбы, то можно от второй колбы отказаться, фильтруя раствор в сухой стакан и отбирая из фильтрата порцию раствора пипеткой. Титрование избытка кислоты производят в части раствора: при расчете результатов это должно быть учтено.

Для определения содержания магния раствор после нейтрализации избытка кислоты (весь или, в случае отбора аликвотной части, часть его) нагревают до кипения, прибавляют 2—3 капли 1% спиртового раствора тимолфталена и затем из бюретки в горячий раствор вводят титрованный 0,2 н. раствор Ba(OH)_2 в некотором избытке. После появления синей окраски добавляют еще 2—4 мл раствора Ba(OH)_2 . Раствор кипятят 2—3 мин. и быстро отфильтровывают через плоский фильтр; осадок промывают два раза горячей водой. Затем в фильтрате избыток барита титруют 0,5 н. раствором HCl до исчезновения синей окраски индикатора.

Содержание CO_2 рассчитывают так же, как и при кальциевом варианте. Если для титрования избытка кислоты бралась аликвотная часть основного раствора, число миллилитров раствора щелочи, израсходованное на обратное титрование, должно быть умножено на объем мерной колбы, в которой был собран кислый раствор, и разделено на объем второй мерной колбы (или пипетки), которой отбиралась аликвотная часть раствора.

Содержание MgO вычисляют по формуле

$$x_{\text{MgO}} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 20,16}{a \cdot 10}$$

где V_1 — объем введенного раствора едкого барита, мл;

N_1 — нормальность этого раствора;

V_2 — объем раствора соляной кислоты, израсходованной на обратное титрование избытка барита, мл,

N_2 — нормальность этого раствора;

a — навеска породы, г.

Если для определения магния бралась аликвотная часть раствора (так же, как и для обратного титрования кислоты при определении содержания CO_2), то необходимо это обстоятельство учесть, умножив найденный путем приведенного расчета процент MgO на отношение объемов $V_3 : V_4$, если V_3 — объем солянокислого раствора, полученного при растворении навески в соляной кислоте, а V_4 — объем отобранной аликвотной части.

Дальнейший расчет состава породы производят так: найденный процент MgO умножают на 1,09 и таким образом вычисляют содержание CO_2 , связанной с MgO в карбонат магния. Разность между общим содержанием CO_2 и процентом CO_2 , связанной с MgO , дает процент CO_2 , связанной с CaO . Эта разность, умноженная на 1,275, дает процент CaO . Наконец, суммируют проценты MgO , CaO и CO_2 и эту сумму вычитают из 100: получается процент некарбонатных составляющих породы, приблизительно принимаемый за «нерастворимый остаток».

3. УТОЧНЕННЫЙ КОМБИНИРОВАННЫЙ ВАРИАНТ ЭКСПРЕССНОГО АНАЛИЗА

Кальциевый вариант экспрессного анализа карбонатных пород дает хорошие результаты (по точности) для кальция и недостаточно надежные для магния, особенно при малом его содержании в породе. Этот вариант можно рекомендовать в тех случаях, когда необходимо проверить содержание кальция в породе. Магнисевый вариант дает хорошие результаты для магния и удовлетворительные для кальция. Поскольку содержание нерастворимого остатка по обоим вариантам определяется по разности, вычисляемая величина отвечает в сущности не нерастворимому остатку, а сумме некарбонатных компонентов, и на это определение падает наибольшая ошибка; чем выше содержание нерастворимого остатка, тем, естественно, меньше относительная ошибка.

Можно повысить точность анализа, применив следующий комбинированный метод: надо разложить навеску породы в определенном объеме титрованного раствора кислоты с обратным титрованием ее избытка по метиловому красному, как описано для кальциевого варианта. Нейтрализованный таким образом раствор перенести в мерную колбу емкостью 250 мл, долить ее до метки водой и хорошо перемешать. Затем отобрать пипеткой две части полу-

ченного раствора по 100 мл каждая в две колбы и в одной из проб определить объемным методом кальций, как описано в кальциевом варианте, а в другой — магний, как описано в магниевом варианте. При расчете, конечно, необходимо учесть аликвотную часть.

Расчет производят по следующим формулам (данным без учета аликвотной части, что надо обязательно учесть!)

$$\% \text{CO}_2 = \frac{(V_1 N_1 - V_3 N_3) 22}{a 10} \quad (1)$$

$$\% \text{CaO} = \frac{(V_2 N_2 - V_4 N_4) 28 \cdot 250}{a 10 \cdot 100} = \frac{(V_2 N_2 - V_4 N_4) 7}{a} \quad (2)$$

$$\% \text{MgO} = \frac{(V_5 N_5 - V_6 N_6) 20,16 \cdot 250}{a 10 \cdot 100} = \frac{(V_5 N_5 - V_6 N_6) 5,01}{a} \quad (3)$$

В этих формулах:

V_1 и N_1 — объем и нормальность кислоты, в которой растворялась навеска;

V_2 и N_2 — объем и нормальность раствора щелочи, израсходованной на обратное титрование;

V_3 и N_3 — объем и нормальность раствора оксалата аммония;

V_4 и N_4 — объем и нормальность раствора перманганата калия;

V_5 и N_5 — объем и нормальность раствора едкого барита, израсходованного на осаждение гидроокиси магния;

V_6 и N_6 — объем и нормальность раствора кислоты, израсходованной на обратное титрование избытка едкого барита.

По найденным процентам CaO и MgO (уравнения 2 и 3) вычисляют проценты связанной с ними CO_2 . Сумма этих вычисленных процентов CO_2 должна быть близкой к найденному ее проценту по уравнению (1). Если бы оказалось, что эта сумма больше найденной величины процента CO_2 , то это говорит или об ошибке анализа (особенно если разница велика), или о том, что часть CaO или MgO связана не с карбонатами, а принадлежит другим солям (например сульфатам, фосфатам) или силикатам, частично разложенным кислотой. В этом случае следует считать более достоверной найденную опытом цифру CO_2 , а не вычисленную.

Затем рассчитывают содержание CaCO_3 и MgCO_3 : сумму их процентного содержания вычитают из 100% для расчета нерастворимого остатка. Если по экспериментально найденному проценту CO_2 ее не хватает для связывания найденных опытом CaO и MgO, то следует вычислить CO_2 , связанную с MgO, а по остатку CO_2 вычислить CaCO_3 . Часть CaO войдет тогда в вычисляемый по разности нерастворимый остаток.

Описанные экспрессные методы следует применять чаще: очень часто они совершенно достаточны для характеристики состава карбонатной породы. Мы особенно рекомендуем магниевый вариант или комбинированный, несколько более сложный, но все же сохраняющий право называться экспрессным по скорости выполнения.

V. ПОЛНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Полный технический анализ включает определения содержания SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO, MgO, потери при прокаливании и гигроскопической воды. Иногда отказываются от раздельного

определения окисей алюминия, железа и титана и ограничиваются их суммой, которую обычно условно называют суммой полуторных окислов (R_2O_3). В специальных случаях определяют серу.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА И СУММЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Содержание силикатов в карбонатных породах может варьировать в очень широких пределах. Поэтому при определении кремнезема и полуторных окислов — главных компонентов силикатов — нельзя говорить о единой для всех карбонатных пород методике: схема анализа должна быть выбрана в соответствии с примерным содержанием силикатов.

Поэтому совершенно обязательно предварительно производить качественное испытание состава породы: в пробирку следует всыпать небольшое количество порошка породы, смочить водой и, прибавив разбавленную (1:1) соляную кислоту, нагреть; по окончании разложения добавить воду и дать осесть осадку, не растворяющемуся в кислоте. Даже без специального навыка легко на основании такой пробы ориентировочно оценить содержание силикатов.

Если содержание нерастворимого остатка мало (менее 1,5—2%), анализ можно вести по одной из следующих двух схем.

1. Разложение навески соляной кислотой, выпаривание раствора досуха, смачивание сухого остатка соляной кислотой и выщелачивание водой. Отделение нерастворимого остатка фильтрованием, прокаливание и взвешивание его. Обработка прокаленного остатка плавиковой и серной кислотами, удаление кислот выпариванием, прокаливание и взвешивание остатка (расчет SiO_2 по разности весов); осаждение в фильтрате гидрооксидов железа, алюминия и титана, пересаживание, прокаливание в тигле с остатком после плавиковой кислоты.

2. Разложение навески и отделение не растворимого в кислоте остатка, как в схеме 1. Осаждение в фильтрате гидрооксидов алюминия, железа и титана, отделение осадка, пересаживание его (осаждение гидрооксидов можно вести и без предварительного фильтрования нерастворимого остатка). Сожжение обоих (или одного) фильтров (с нерастворимым остатком и с гидрооксидами) в одном платиновом тигле, прокаливание и взвешивание суммы нерастворимого остатка и полуторных окислов. Обработка прокаленного осадка плавиковой и серной кислотами, выпаривание кислот, прокаливание и взвешивание остатка. Разность весов составит содержание SiO_2 , остаток в тигле — R_2O_3 .

Обе схемы равноценны в отношении достоверности результатов; вторая несколько выгоднее с точки зрения экономии времени. Обе схемы — упрощенные. В обоих случаях делается допущение, что прокаленный нерастворимый остаток включает только SiO_2 и R_2O_3 , т. е. игнорируется возможное содержание им окисей кальция,

магния и щелочей. В случае их наличия найденное по приведенным схемам содержание SiO_2 окажется преуменьшенным (за счет образующихся при обработке кислотами сульфатов), а содержание R_2O_3 — преувеличенным. Чем меньше нерастворимый остаток, тем меньше вероятная ошибка; она тем меньше, чем ближе состав силикатной части к смеси кварца и каолинита или к одному из этих минералов. Так как названные минералы обычно преобладают в составе нерастворимого остатка, то при малом нерастворимом остатке обе указанные схемы дают практически достаточно точные для технического анализа данные.

Если содержание нерастворимого остатка значительно или если требуется даже при малом нерастворимом остатке повышенная точность определения, анализ можно вести по одной из следующих двух схем.

3. Разложение навески соляной кислотой, выпаривание раствора и отделение нерастворимого остатка, как в схемах 1 и 2. Сплавление прокаленного нерастворимого остатка (взвешивание необязательно) с содой. Разложение сплава соляной кислотой и выделение из полученного раствора кремневой кислоты обычными методами силикатного анализа. Соединение фильтрата с основным раствором для дальнейшего анализа.

4. Прокаливание, а затем разложение навески соляной кислотой. Нередко при этом разложение идет значительно полнее, чем без предварительного прокаливания, за счет образования при прокаливании кальциевых и магниевых силикатов, легко разлагаемых кислотой. Дальнейший анализ ведется по схеме 3.

Наконец, при очень высоком содержании нерастворимого остатка (при анализе карбонатизованных глин, мергелей) анализ ведется по схеме 5.

5. Сплавление навески с содой и ведение анализа по схеме, принятой для анализа силикатов.

Прежде чем прибегать к последней схеме, целесообразно испытать (особенно при условии массового анализа однотипных проб) схему 4. Иногда в результате предварительного прокаливания и разложения кислотой прокаленной навески выделяется осадок, почти нацело состоящий из кремневой кислоты, и тогда можно комбинировать схему 4 со схемой 1, т. е. отказаться от сплавления нерастворимого остатка.

Схема 1

Навеску¹ измельченной породы 0,5—0,6 г помещают в небольшую фарфоровую чашку (диаметром 7—8 см), смачивают водой, покрывают чашку стеклом и вводят через носик чашки небольшими порциями (из канальницы) раствор соляной кислоты (1:1) до

¹ При наличии в породе органических остатков навеску необходимо предварительно прокалить.

прекращения выделения углекислого газа. Снимают и омывают стекло, добавляют в чашку еще 2—3 мл кислоты и выпаривают раствор досуха на водяной бане или электрической плитке. Сухой остаток смачивают соляной кислотой и после 5 мин. стояния обрабатывают горячей водой. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают водой, подкисленной соляной кислотой, под конец — чистой водой. Фильтр с осадком высушивают, озоляют во взвешивном платиновом тигле, прокалывают и взвешивают. Если вес нерастворимого остатка составляет более 2% от навески, дальнейший анализ ведут по схеме 3. Если же он мал, то в тигель вводят несколько капель разбавленной (1:1) серной кислоты и 1—2 мл плавиковой кислоты. Кислоты выпаривают досуха, тигель с сухим остатком прокалывают и взвешивают. Разницу в весе тигля до и после обработки кислотами принимают за вес кремнезема.

В солянокислый фильтрат после отделения нерастворимого остатка вводят 3 мл конц. HCl (чтобы обеспечить в дальнейшем наличие в растворе достаточного количества солей аммония), нейтрализуют большую часть кислоты аммиаком, вводят несколько капель раствора метилового красного, нагревают раствор и при помешивании осаждают гидроксиды алюминия, железа и титана аммиаком, прибавляемым по каплям, до изменения окраски раствора из розовой в желтую. Нагревают раствор до кипения, через 1—2 мин. фильтруют горячий раствор через небольшой неплотный фильтр и промывают осадок несколько раз 2% раствором NH_4NO_3 , нейтрализованным аммиаком по метиловому красному. Осадок далее растворяют на фильтре в небольшом количестве горячей разбавленной (1:10) азотной кислоты, собирая раствор в стакан, в котором производилось первое осаждение, и фильтр промывают несколько раз водой. В раствор вводят 1 мл конц. HNO_3 , нагревают его, нейтрализуют большую часть кислоты аммиаком, вводят несколько капель раствора метилового красного и выделяют гидроксиды аммиаком, как при первом осаждении. Осадок промывают горячим 2% раствором NH_4NO_3 , высушивают и сжигают в тигле с остатком после обработки нерастворимого остатка кислотами. Прокалывают и взвешивают тигель. Разность между полученным весом и весом пустого тигля принимают за вес R_2O_3 .

Весьма существенно помнить, что употребляемый для осаждения гидроксидов аммиак должен быть свежеперегнанным и храниться защищенным от углекислого газа в плотно закрытой склянке или колбе с защитной трубкой, наполненной натровой известью или аскаритом. Надо также не затягивать операцию осаждения и фильтрования осадков гидроксидов и не вводить ни в коем случае избытка аммиака сверх необходимого для желтения метилового красного.

Схема 2

Разложение навески ведут так же, как в схеме 1. Солянокислый раствор выпаривают досуха, смачивают соляной кислотой и выщелачивают горячей водой. Не отфильтровывая нерастворимого

остатка, осаждают гидроокиси алюминия и железа аммиаком. Отфильтровывают смешанный осадок — гидроокиси + нерастворимый остаток, промывают, на фильтре растворяют гидроокиси в разбавленной азотной кислоте, пересаждают их, как указывалось на стр. 158, и фильтруют через тот же фильтр. После промывания и высушивания фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют, прокачивают и взвешивают. Далее обрабатывают осадок плавиковой и серной кислотами, выпаривают кислоты досуха, тигель с остатком прокачивают и взвешивают. Разность в весе до и после обработки плавиковой кислотой принимают за вес SiO_2 , а разницу между весом тигля с остатком и весом пустого тигля за вес R_2O_3 .

Можно в этой схеме отказаться от совмещения фильтрования нерастворимого остатка и осадка гидроокисей: по отфильтровании нерастворимого остатка осадить и пересадить гидроокиси железа и алюминия в фильтрате и прокалить оба фильтра — с нерастворимым остатком и с осадком гидроокисей — вместе, как описано на стр. 158.

Схема 3

Навеску разлагают соляной кислотой так же, как в схеме 1. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают. Фильтрат с промывными растворами сохраняют. Нерастворимый остаток прокачивают в платиновом тигле, желательнее в широкое (для сплавления), взвешивают и затем смешивают с 6—8-кратным количеством карбоната натрия. Смесь перемешивают сухой стеклянной палочкой и сплавляют (см. анализ силикатов, стр. 77).

Сплав разлагают соляной кислотой в фарфоровой чашке, тигель хорошо омывают водой и обтирают кусочком фильтра, который помещают на приготовленный для фильтрования кремневой кислоты фильтр. Раствор сплава выпаривают до состояния влажных солей (т. е. не совсем досуха), смачивают несколькими миллилитрами концентрированной соляной кислоты, вводят 3 мл 2% раствора желатины (свежеприготовленного) и добавляют 30 мл горячей воды. После 10 мин. нагревания отфильтровывают осадок кремневой кислоты, который промывают разбавленным раствором соляной кислоты (5 мл на 95 мл воды).

Фильтр с осадком кремневой кислоты озоляют в платиновом тигле, осадок прокачивают при возможно более высокой температуре до постоянного веса, затем обрабатывают его плавиковой и серной кислотами как обычно, и после удаления кислот тигель вновь прокачивают и взвешивают.

В фильтрате осаждают гидроокиси алюминия и железа аммиаком и осадок пересаждают, как описано на стр. 158.

В случаях когда перед анализом ставится требование более высокой точности определения кремнезема, следует схему 3 усложнить следующим образом:

1) сплав растворить в основном растворе, полученном при разложении навески, и кремневую кислоту выделять так, как описано выше;

2) осадок гидроокисей после переосаждения, фильтрования, промывания и высушивания прокалывать вместе с осадком кремневой кислоты в одном тигле и по прокаливании до постоянного веса обрабатывать как обычно плавиковой и серной кислотами. Совместное прокалывание не следует производить лишь при большом осадке гидроокисей, так как в этом случае трудно удалять кислоты. Поэтому совместное прокалывание мы рекомендуем лишь при относительно невысоком содержании нерастворимого остатка (мнее 10%).

Схема 4

Навеску карбонатной породы прокалывают при высокой температуре, охлаждают, переносят в чашку для разложения и разлагают соляной кислотой. Раствор выпаривают досуха, смачивают соляной кислотой, выщелачивают водой и нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают водой, подкисленной соляной кислотой, высушивают и прокалывают.

Иногда разложение навески после прокалывания протекает настолько полно, что выделенный осадок представляет собою в основном кремневую кислоту. Признаком этого служит характер осадка при выпаривании получающегося кислого раствора: отсутствие скрипящих под стеклянной палочкой частиц. В этом случае прокаленный и взвешенный осадок прямо обрабатывают плавиковой и серной кислотами и обычным способом устанавливают содержание кремнезема. Остаток после удаления кислот и прокалывания сплавляют с небольшим количеством соды, сплав растворяют в соляной кислоте и присоединяют к основному раствору. В последнем осаждают обычным способом гидроокиси алюминия и железа (см. схему 1).

Если разложение после прокалывания навески идет неполно и выделившийся осадок не похож на чистую кремневую кислоту, то после выпаривания раствора досуха и отделения нерастворимого остатка он прокаливается и сплавляется с содой по схеме 3. В этих случаях желательно пользоваться уточненной схемой 3. Комбинированный осадок после прокалывания и взвешивания следует обрабатывать плавиковой и серной кислотами.

Схема 5

При большом содержании силикатов в карбонатной породе (40% и более) навеску непосредственно сплавляют с содой и ведут анализ так, как описано для силикатов. Разница заключается лишь в следующем:

1) соды можно брать меньше: достаточно трехкратного по весу количества (если анализируется карбонатизованная глина, то нужно обычное шестикратное количество соды);

2) нежелательно введение в раствор сульфатов, поэтому остаток после обработки выделенного кремнезема плавиковой и серной кислотами сплавляют с небольшим количеством соды и, растворив сплав в соляной кислоте, присоединяют полученный раствор к основному, избегая сплавления с пиросульфатом калия, иногда производимого при анализе силиката.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

Колориметрическое определение кремнезема основано на образовании кремнемолибденовой кислоты, окрашенной в **желтый цвет**.

Для перевода кремнезема в раствор навеску породы (от 0,2 до 1,0 г в зависимости от предполагаемого содержания SiO_2 в породе) сплавляют в платиновом тигле с десятикратным по весу количеством соды, свободной от кремния. Во всех случаях необходимым холостой опыт с целью установления содержания кремния в применяемой соде для последующего внесения поправки.

Сплав переносят в стакан и растворяют в разбавленной (1:9) соляной кислоте, вводя малыми порциями через носик стакана. После прекращения выделения пузырьков углекислого газа переносят раствор в мерную колбу емкостью 250 мл, омывают стакан и тигель водой и доводят объем раствора до метки колбы.

Следует избегать повышения концентрации кислоты, так как с этим связана неизбежная полимеризация кремневой кислоты и частичный переход ее в колориметрически неопределяемую форму. По этой же причине не следует давать раствору долго стоять до колориметрического определения.

Далее отбирают аликвотную часть раствора (10—25 мл), содержащую 0,01—1 мг SiO_2 . Отобранную пробу помещают в мерную колбочку сухостью 50 мл, куда вводят 4 н. раствор HCl в таком количестве, чтобы концентрация кислоты после добавления реактивов и разбавления отвечала примерно 0,1 н. Затем добавляют 2 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, объем раствора доводят водой до 50 мл и раствор хорошо перемешивают.

Полученный раствор после 10-минутного стояния готов для колориметрического определения кремнезема.

При визуальном определении кремнезема в качестве стандартного раствора применяют раствор 0,3 г K_2CrO_4 в 500 мл 0,5% раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, окраска которого близка к окраске кремнемолибденовой кислоты. 1 мл такого запасного раствора соответствует 0,0001 г SiO_2 , и для приготовления стандартного рабочего раствора он разбавляется в мерных колбах в 10 и в 100 раз.

Содержание кремнезема рассчитывают по формуле

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{T_{\text{ст}} h_{\text{ст}} 50 \cdot 250 \cdot 100}{h_x V_1 a}$$

где $T_{\text{ст}}$ — титр стандартного раствора, г SiO_2 ;

$h_{\text{ст}}$ — высота столба стандартного раствора, мм;

h_x — высота столба исследуемого раствора, мм;

V_1 — объем аликвотной части, мл;

a — навеска, г.

Визуальное определение кремнезема при содержании его не менее 0,05% можно производить из навески в 1 г. Если содержание кремнезема меньше, то сплав растворяют в возможно малом объеме разбавленной (1:9) соляной кислоты; по разложению сплава раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и в нее же вводят реактив (молибдат аммония), после чего доводят раствор до метки водой. Таким образом исключается аликвотная часть. Этот прием позволяет определить содержание кремнезема от 0,01% и выше. Стандартный рабочий раствор получают разбавлением основного раствора в 100 раз, т. е. 1 мл соответствует $1 \cdot 10^{-6}$ г SiO_2 .

Расчет SiO_2 соответственно изменяется

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{T_{\text{ст}} h_{\text{ст}} 100 \cdot 100}{h_x a}$$

Если в породе содержание железа значительно, то к раствору после введения молибдата аммония прибавляют 3—5 мл 2,5% раствора NaF , связывающего железо в комплекс, не мешающий определению кремнезема.

Более точно определить кремнезем можно с помощью фотоколориметра (удобен фотоколориметр ФЭК-М). Калибровочный график строят по стандартному раствору кремневой кислоты в координатах: концентрация кремнезема (по абсциссе) — экстинкция (по ординате).

Для построения калибровочного графика пользуются стандартным раствором, приготовленным путем сплавления 0,5 г чистого прокаленного кремнезема с шестикратным по весу количеством соды и растворения сплава в воде. Раствор помещают в мерную колбу емкостью 500 мл и объем его доводят водой до метки. 1 мл такого запасного стандартного раствора включает $1 \cdot 10^{-3}$ г SiO_2 . Для приготовления стандартных рабочих растворов заданной концентрации отмеренные объемы запасного раствора соответственно разбавляют в мерных колбах. Градуировочная кривая строится в интервале концентраций $3 \cdot 10^{-7}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ г SiO_2 на 1 мл. Измерение интенсивности окраски производится с синим светофильтром. Наиболее точные отсчеты отвечают интервалу концентрации от $1 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ г SiO_2 на 1 мл.

Расчет производят по формуле

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{cV_1V_2 100}{V_3a}$$

где c — найденная по калибровочному графику концентрация SiO_2 в колориметрируемом растворе, г/мл;

V_1 — общий объем исходного раствора, мл;

V_2 — объем колбы, в которую помещена аликвотная часть исходного раствора, мл;

V_3 — объем аликвотной части исходного раствора, мл;

a — навеска породы, г.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ

Выделенный тем или иным путем осадок окислов железа, алюминия и титана сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия и по охлаждению сплав растворяют в воде, подкисленной серной кислотой. Раствор переносят в мерную колбу объемом в 100 мл и разбавляют водой до метки колбы.

Определение железа производят колориметрическим методом из аликвотной части раствора с применением сульфосалициловой кислоты (стр. 347).

Колориметрическое определение железа можно производить и с роданистыми солями (стр. 346).

Определение титана производят из аликвотной части раствора обычным колориметрическим методом (стр. 91).

Содержание окиси алюминия рассчитывают по разности между процентом суммы окислов и суммой процентов окислов железа и титана.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Классический метод определения кальция и магния не отличается от обычно принятого для анализа силикатов. Кальций осаждают в форме оксалата, осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в разбавленной серной кислоте и оксалат-ион титруют 0,2 н. раствором KMnO_4 . Окончание определения путем взвешивания прокаленного до окиси кальция осадка не рекомендуется в связи с большой массой осадка и трудностью сохранения его в форме окиси при взвешивании. Метод описан в разделе «Силикаты» (стр. 93).

В фильтрате после отделения кальция осаждается магний в форме фосфата магния-аммония, прокаливается и взвешивается в виде пирофосфата магния (стр. 95).

Известно, что этот метод не строго точен: при осаждении кальция с ним соосаждается небольшое количество магния; с другой стороны, небольшая часть кальция попадает в осадок фосфата магния, особенно при высоком содержании магния. Ошибки в значительной мере взаимно компенсируются и при массовом техниче-

ском анализе карбонатных пород ими можно пренебречь. При повышенных требованиях к точности анализа осадок оксалата кальция пересаждают. Из соединенных фильтратов удаляют соли аммония и шавелевую кислоту выпариванием с царской водкой (при достаточно большом содержании хлорида аммония — с азотной кислотой). По разрушении аммонийных солей раствор выпаривают почти досуха, затем нейтрализуют и осаждают магний двузамещенным фосфатом натрия или аммония.

Осаждение кальция надо начинать в кислом растворе оксалата аммония, приливаемом в горячий раствор, с дальнейшей постепенной нейтрализацией его аммиаком, прибавляемым до появления легкого запаха.

Особенно трудно определять малые количества кальция в магнезитах с высоким содержанием магния. В этих случаях необходимо предварительно выделять кальций в виде сульфата и затем переводить в оксалат. Можно также осадить кальций вместе с магнием в виде фосфата, определить сумму фосфатов и потом выделить кальций в форме сульфата.

Первый путь требует прежде всего удаления солей аммония нагреванием предварительно выпаренного до небольшого объема солянокислого раствора с азотной кислотой в покрытом стеклом стакане.

По окончании разложения (по прекращении выделения пузырьков азота) к раствору прибавляют 10 мл разбавленной (1:1) серной кислоты и раствор выпаривают до выделения паров ее.

По охлаждении раствор разбавляют водой до объема порядка 50 мл, прибавляют равный объем спирта, раствор перемешивают и оставляют стоять ночь. Затем осадок сульфата кальция отфильтровывают, промывают 2—3 раза холодным спиртовым раствором (3 ч. спирта: 2 ч. воды), слегка подкисленным серной кислотой, и осадок растворяют в горячей разбавленной соляной кислоте. Из полученного раствора кальций осаждают оксалатом аммония и по отфильтровании и промывании осадка прокаливают и взвешивают. Фильтрат нагревают до удаления спирта и присоединяют к основному фильтрату, служащему для определения магния.

Второй путь — осаждение магния в виде фосфата без предварительного отделения кальция. Последний попадает при этом в осадок фосфата магния. Пирофосфат магния (+ кальций) по прокаливании и взвешивании растворяется и кальций извлекается в форме сульфата. Этот метод описан в разделе «Силикаты».

Предложено значительное число вариантов объемного определения кальция и магния с целью упрощения анализа. Выше, при изложении методов ускоренного неполного анализа карбонатов, мы привели простейшие методы, основанные на осаждении кальция титрованным раствором оксалата, а магния — раствором сдкого барита с последующим определением избытка осадителя. Ниже мы

приводим метод комплексометрического титрования кальция и магния и метод объемного определения кальция и магния после совместного осаждения обоих элементов.

Определение кальция и магния титрованием трилоном Б¹

Суммарное определение кальция и магния производят титрованием части раствора трилоном Б. В другой части раствора, после отделения кальция в виде оксалата, определяют магний.

Для определения содержания кальция и магния в карбонатных породах [8] навеску 0,5 г растворяют в соляной кислоте и отделяют нерастворимый остаток и сумму гидроокисей железа и алюминия как обычно. Фильтрат и промывные воды от осадка гидроокисей собирают в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют раствор водой до метки колбы и перемешивают.

При определении суммы кальция и магния отбирают из колбы 50 мл раствора, разбавляют водой в два раза, добавляют 10 мл хлоридноаммиачного буферного раствора, 5—8 капель индикатора кислотного хромового темносинего² и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски из красной в синюю.

Для раздельного определения магния 100 мл раствора подкисляют уксусной кислотой до розовой окраски метилового красного, нагревают до кипения и осаждают кальций оксалатом аммония. Осадок оксалата кальция отфильтровывают через 1—2 часа и промывают горячей водой, содержащей небольшое количество оксалата аммония. Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу емкостью 500 мл, добавляют аммиак (до появления запаха) и 15—20 мл хлоридноаммиачной буферной смеси. Затем добавляют 15—20 капель индикатора и титруют 0,1 н. раствором трилона Б.

При малом содержании магния (если на титрование идет меньше 5 мл раствора трилона) переход окраски из красной в синюю нечеткий. По данным М. М. Сочевановой [8] в этом случае следует добавить к раствору точно отмеренное количество стандартного раствора соли цинка (при этом восстанавливается первоначальная окраска индикатора) и титровать до четкого изменения окраски. Отдельным опытом устанавливают соотношение между растворами трилона Б и цинка.

Определению мешают медь и марганец; устранение их влияния, а также приготовление растворов индикаторов, буферной смеси и трилона Б — см. в разделе «Анализ природных вод».

¹ Принцип метода, сведения о применяемых индикаторах, а также описание метода прямого титрования кальция с индикатором мурексидом — см. раздел «Анализ природных вод».

² Титрование с другими индикаторами — см. стр. 930.

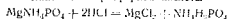
Совместное осаждение оксалата кальция и фосфата магния

Ряд авторов предлагает совместное осаждение оксалата кальция и фосфата или арсената магния, отделение комбинированного осадка фильтрованием и последующее объемное определение связанных с кальцием и магнием анионов. Ниже мы приводим вариант метода, рекомендуемый лабораторией ВИМС [2].

Фильтрат после отделения кремневой кислоты и гидроокисей алюминия и железа выпаривают до объема порядка 200 мл, подкисляют соляной кислотой по метиловому красному и приливают избыток концентрированной соляной кислоты в 2—3 мл. Раствор нагревают до 70—80°, прибавляют к нему 1 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, перемешивают до растворения ее, добавляют 4 г Na_2HPO_4 и снова перемешивают до растворения соли. Если выпадает осадок, прибавляют по каплям соляную кислоту до его растворения. Затем к раствору при непрерывном перемешивании прибавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до начала выпадения оксалата кальция. Прерывают прибавление аммиака и несколько минут энергично перемешивают раствор. Затем, непрерывно перемешивая раствор, возобновляют прибавление аммиака по каплям до перехода розовой окраски индикатора в желтую. Перемешивание продолжают в течение 5 мин. и после пожелтения раствора уже не прибавляют аммиак. Далее стакан с раствором помещают на 20—30 мин. на кипящую водяную баню, охлаждают, приливают к раствору 25—30 мл концентрированного раствора аммиака и в течение нескольких минут энергично перемешивают. В течение следующего часа раствор время от времени перемешивают, взмучивая осадок, после чего дают ему стоять ночь. На другой день раствор вновь перемешивают, оставляют на 10—15 мин. и фильтруют через двойной фильтр (белая лента). Осадок возможно полное переводят на фильтр и 16—18 раз промывают его 2,5% раствором NH_4OH . Промытый таким образом осадок помещают в термостат и высушивают при температуре 60—70°. Температуру высушивания необходимо строго выдерживать, не давая ей выходить из указанных пределов.

Фильтр с осадком помещают в стакан, в котором производилось осаждение (сухой!), прибавляют 25 мл 0,1 н. раствора HCl и хорошо перемешивают, разрывая фильтр стеклянной палочкой. Омыляют стенки стакана водой, разбавляют раствор приблизительно до 200 мл, прибавляют 2—3 капли раствора метилового оранжевого и титруют избыток кислоты 0,1 н. раствором NaOH до желтой окраски.

При действии соляной кислоты на магнийаммонийфосфат образуется аллоид магния и однозамещенная соль фосфорной кислоты



Таким образом, часть кислоты, эквивалентная имеющемуся магнию, расходуется и, зная ее количество, легко рассчитать содержание магния.

Содержание окиси магния рассчитывают по формуле

$$\% \text{MgO} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 20,16 \cdot 100}{1000a} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 20,16}{10a}$$

где V_1 — объем введенной соляной кислоты, мл;

N_1 — ее нормальность;

V_2 — объем раствора щелочи, израсходованный на обратное титрование избытка кислоты, мл;

N_2 — ее нормальность;

a — навеска, г.

Можно заранее установить соотношение между растворами кислоты и щелочи, оттитровав 25 мл 0,1 н. раствора кислоты раствором щелочи и вычислив число миллилитров кислоты, эквивалентное 1 мл раствора щелочи. Если это число обозначить через A , а титр раствора соляной кислоты выразить в граммах MgO , то расчет упрощается

$$\% \text{MgO} = \frac{(V_1 - V_2 A) T 100}{a}$$

где V_1 — объем введенного раствора кислоты, мл;

V_2 — объем раствора щелочи, затраченный на обратное титрование, мл;

A — объем раствора кислоты, эквивалентный 1 мл раствора щелочи, мл;

T — титр раствора кислоты по окиси магния;

a — навеска, г.

Для определения кальция раствор подкисляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) на каждые 100 мл раствора, нагревают до 60—70° и титруют 0,2 н. раствором KMnO_4 до устойчивой розовой окраски.

Содержание окиси кальция рассчитывают по формуле

$$\% \text{CaO} = \frac{VT 100}{a}$$

где V — объем раствора перманганата калия, мл;

T — титр его по окиси кальция;

a — навеска, г.

При совместном осаждении кальция в виде оксалата и магния в виде арсената сначала определяют кальций титрованием раствором перманганата, а затем дометрически определяют арсенат-ион, связанный с магнием. По опыту лаборатории ВИС этот метод имеет преимущество перед методом, изложенным выше при определении магния в доломитах и магнезитах, где фосфатный метод дает несколько завышенные результаты. Описание метода см. в работе П. И. Васильева [2].

Отметим, что осаждение оксалата кальция и фосфата или арсената магния может быть произведено без предварительного отделения гидроокисей железа и алюминия, если в раствор перед нейтрализацией его аммиаком ввести 5 мл 20% раствора сульфосалициловой кислоты, связывающей железо и алюминий в комплексы, не мешающие дальнейшему анализу.

В заключение приведем метод определения кальция из отдельной навески без предварительного отделения нерастворимого остатка и гидроокисей алюминия и железа.

Навеску породы 0,3 г помещают в стакан емкостью порядка 300 мл, смачивают водой и разлагают соляной кислотой, приливаемой малыми порциями до прекращения выделения углекислого газа

(стакан должен быть покрыт стеклом). По окончании разложения навески прибавляют избыток соляной кислоты, раствор нагревают, прибавляют 10 мл горячей воды, доводят до кипения и прибавляют 50 мл горячего насыщенного раствора щавелевой кислоты и 50 мл горячего насыщенного раствора оксалата аммония. Затем прибавляют несколько капель раствора метилового оранжевого и при непрерывном перемешивании нейтрализуют раствор концентрированным аммиаком, приливаемым из бюретки до изменения цвета жидкости. По окончании нейтрализации еще несколько минут продолжают перемешивать раствор, охлаждают и дают ему постоять полчаса холодным. Затем быстро отфильтровывают осадок и промывают холодной водой (не более чем 100 мл). Осадок смывают с фильтра в стакан, растворяют в горячей разбавленной серной кислоте и промывают ею фильтр. Далее титруют щавелевую кислоту как обычно. Гидроокиси железа, алюминия и титана не выпадают, будучи связанными в комплексы щавелевой кислотой.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ И ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Гигроскопическую воду определяют высушиванием навески порошка породы в бюксе или в тигле до постоянного веса при 105°. Если определение ведется в тигле, та же навеска может служить для определения потери при прокаливании.

Потерю при прокаливании определяют прокаливанием навески при как можно более высокой температуре (не ниже 850—900°) до постоянного веса. Прокаливание надо начинать при невысокой температуре и увеличивать ее постепенно, во избежание потери вследствие бурного выделения углекислого газа, особенно для пород с высоким содержанием магния, карбонат которого диссоциирует при невысокой температуре.

Следует иметь в виду, что в величину потери при прокаливании входит не только двуокись углерода — главная ее составная часть при анализе карбонатных пород, — но и вода (которая может входить в состав силикатов и водных оксидов, если они имелись в породе) и органические остатки, часто встречающиеся в карбонатных породах. Сера пирита, окисляясь, частично связывается с окисью кальция, частично теряется и входит в величину потери при прокаливании. Железо, связанное в пирите с серой, и закисное железо карбонатов и силикатов окислится до окисного. Таким образом, расшифровка слагаемых потерь от прокаливании не всегда проста. Пример расшифровки — см. стр. 172.

Определение двуокиси углерода редко производят весовым методом, описанным в разделе «Силикаты». Обычно ограничиваются величиной потери при прокаливании, считая ее близкой к величине содержания двуокиси углерода. На стр. 150 описан объемный

метод определения двуокиси углерода, дающий вполне удовлетворительные результаты.

Рекомендуют определять двуокись углерода путем установления убыли в весе «кальциметра» до и после реакции между навеской породы и навеской соляной кислоты. Мы не описываем этого метода, так как он не точен и не имеет преимуществ по сравнению с объемным методом.

6. СКОРОСТНОЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ВЕСОВОЙ УСТАНОВКИ

В лаборатории ВСЕГЕИ сконструирована специальная термическая установка, позволяющая производить фазовый анализ пород, заключающих карбонаты и водосодержащие минералы.

При нагревании такого рода пород наблюдается потеря веса вследствие дегидратации или декарбонизации. Реакции эти происходят при строго определенных и характерных для каждого минерала температурах.

С помощью термовесовой установки возможно в процессе нагревания малого количества вещества одновременно и непрерывно производить отсчеты температуры, времени и изменения веса; по отсчетам потери веса и изменения температуры можно определить качественный состав пробы. Если исследуемое вещество мономинерально или состоит из смеси нескольких минералов, диссоциирующих при различных температурах (например кальцит, доломит, магнезит), можно установить и их количественное соотношение.

Основными частями установки являются торзионные весы, электрическая вертикальная трубчатая печь с реостатом и пирометр для измерения температуры. К весам на тонкой платиновой или нихромовой нити подвешена чашечка, которую вместе с навеской опускают в печь.

Анализ с помощью термовесовой установки может быть выполнен из навесок 0,02—0,20 г в течение 30—40 мин. с точностью порядка 0,5%. Установка может быть использована и в полевых условиях. Подробное описание термовесовой установки и работы с ней, а также сведения справочного характера о составе и свойствах ряда карбонатов приведены в работе В. П. Ивановой и Ф. Я. Биндиль [6].

VI. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящем разделе описываются методы определения компонентов, не входящих в круг обычно определяемых при техническом анализе карбоната. В большинстве случаев применяемые методы не отличаются от тех, которыми пользуются при анализе силикатов и руд, поэтому ограничимся лишь теми специфическими особенностями, какие вносит в соответствующую методику природа анализируемого материала.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

Закисное железо нередко встречается в карбонатах в форме примеси сидерита (FeCO_3) или в качестве компонента железистых силикатов.

Разложение навески раствором серной кислоты неудобно вследствие малой растворимости сульфата кальция. Поэтому навеску разлагают соляной кислотой в колбе с газоприводной и газоотводной трубками в токе углекислого газа. По охлаждении железо титруют раствором бихромата калия с дифениламином в качестве индикатора (стр. 312).

При таком методе титруется лишь та часть железа, которая переходит в солянокислый раствор. Для определения общего содержания закисного железа следует отфильтровать не растворимый в соляной кислоте остаток, перенести его в платиновую колбу или чашку для разложения и определить в нем закисное железо так, как принято для силикатов.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА

Марганец может присутствовать в виде карбоната, в виде безводных или гидратированных окислов или входить в состав силикатов.

Для определения марганца навеску 1—2 г прокаливают для сжигания органических примесей, переносят в стакан, смачивают водой и разлагают азотной кислотой с добавлением перекиси водорода (для восстановления двуокиси марганца, если она присутствует). Раствор нагревают, разбавляют водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. В фильтрате марганец определяют колориметрическим методом (стр. 368).

Если содержание марганца высоко, то при полном анализе следует прокаленную навеску разлагать азотной кислотой с перекисью водорода, а после отделения нерастворимого остатка выделить марганец, окисляя его в кислом растворе сильными окислителями (стр. 375).

Если содержание марганца в породе меньше 0,25%, то отделять его нет необходимости. Достаточно определить общее его содержание колориметрическим методом из отдельной навески и определить также колориметрически марганец, попавший в осадок пиррофосфата магния (стр. 122). Разницу между общим содержанием марганца и марганцем, увлеченным осадком пиррофосфата, считают за марганец (рассчитанный в виде MnO), соосажденный гидроокисью алюминия, и вычитают из содержания окиси алюминия.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

Сера может входить в состав породы в форме сульфатов, сульфидов и может быть связана с органическим веществом. Следует

различать определение общего содержания серы, серы сульфатов и серы сульфидов.

Общее содержание серы. Общее содержание серы может быть установлено двумя методами: методом окислительного кислотного разложения и методом щелочной окислительной плавки.

Кислотный метод. Навеску 1—2 г помещают в фарфоровую чашку, смачивают водой и разлагают азотной кислотой (покрыв чашку стеклом). По окончании разложения прибавляют немного концентрированной азотной кислоты и 10 мл концентрированной соляной кислоты; раствор нагревают под стеклом. По окончании выделения хлора стекло снимают и омывают, раствор выпаривают досуха; сухой остаток смачивают соляной кислотой и подвергают выпаривание досуха. Снова смачивают остаток соляной кислотой, выщелачивают соли горячей водой, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его водой. Раствор разбавляют водой до объема 200—250 мл, нагревают и осаждают сульфат-ион горячим раствором хлорида бария. Осадок сульфата бария отфильтровывают, промывают, прокаливают. Вес его пересчитывают на серу и сопровождают результат отметкой «S общая».

Метод плавки. Навеску 1,5—2 г смешивают с 2 г чистой прокаленной соды, не содержащей серы (испытать!), и несколькими кристалликами калиевой селитры. Смесь нагревают в течение $\frac{1}{2}$ часа на сильной горелке; полного сплавления при этом не происходит, но оно и не требуется. Сплав (спек) переносят в чашку и растворяют в соляной кислоте, выпаривают раствор досуха, смачивают остаток соляной кислотой, выщелачивают его водой, отфильтровывают выделившуюся кремниевую кислоту и в фильтрате осаждают, как обычно, сульфат-ион раствором хлорида бария.

Определение сульфатной серы. Навеску 2—5 г, в зависимости от ожидаемого содержания сульфатов, разлагают в стакане разбавленной (1:5) соляной кислотой, прибавляют по окончании разложения избыток кислоты, нагревают, разбавляют водой и фильтруют горячий раствор, промывая осадок горячей водой, подкисленной соляной кислотой. В растворе нейтрализуют большую часть кислоты содой, приводят его к кислотности, отвечающей 1 мл конц. HCl на 100 мл раствора, и осаждают сульфат бария. Рассчитывают процент трехокиси серы.

Определение сульфидной серы. Содержание сульфидной серы вычисляют по разности между общим содержанием серы и содержанием сульфатной серы (пересчитанной на элементарную серу).

Сульфидная сера в карбонатных породах принадлежит преимущественно пириту (FeS_2), не растворяющемуся в соляной кислоте без окислителя. Реже встречаются другие сульфиды, разлагаемые соляной кислотой с выделением сероводорода. Входящую в их состав серу легко определить водометрически, разлагая навеску соляной кислотой в реакционной колбе в токе углекислого газа и

пропуская смесь сероводорода и углекислого газа через приемник с определенным объемом титрованного раствора иода (стр. 185).

Если общее содержание серы более 0,3%, то необходимо внести поправку в величину потери при прокаливании, для чего определить содержание сульфатной серы в остатке после прокаливания. Определение производят так же, как описано выше для определения сульфатной серы; результаты выражают в процентах к исходной навеске (а не к весу остатка после прокаливания).

Приведем расчет анализа. Пусть наблюдаемая величина потери при прокаливании составляет $p\%$, общее содержание серы в навеске — $a\%$, сульфатной серы в навеске — $b\%$ (в пересчете на серу), сульфатной серы в остатке после прокаливания — $c\%$ (в пересчете на серу). Пусть при этом сульфидная сера — $(a-b)\%$ — представлена пиритом FeS_2 (что обычно и имеет место). Тогда исправленная величина потери при прокаливании p' выразится величиной

$$p' = p - (b - c) 2,5 - (a - b) + \frac{48}{128} (a - b)$$

Такая исправленная величина потери при прокаливании будет отвечать сумме процентов ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{органические вещества}$) без серы, с учетом оставшейся ее части и с учетом окисления железа пирита кислородом воздуха. В результаты анализа вводятся цифры серы сульфидной и серы сульфатной (умноженной на 2,5 для перевода серы в трехокись серы) и цифра исправленной потери при прокаливании. Из суммы анализа (под чертой) вычитается кислород, эквивалентный сере ($48/128$ от процента сульфидной серы), если железо включено в таблицу результатов анализа в форме Fe_2O_3 .

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

Определение фосфора производят колориметрическим путем. Навеску 0,5—1 г прокаливают для удаления органических соединений и разлагают азотной кислотой. Полученный раствор выпаривают досуха, остаток нагревают с небольшим количеством азотной кислоты, выщелачивают водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. Дальнейшее определение производят так, как описано на стр. 126.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧИХ КОМПОНЕНТОВ

Щелочные металлы могут входить в состав карбонатной породы или в форме силикатов или, относительно редко, в форме растворимых в воде солей.

Определение щелочных металлов, связанных с силикатами, производят методом спекания навески с карбонатом кальция и хлоридом аммония так, как это принято для силикатов, с той разницей, что берется большая навеска (1—1,5 г). Карбоната кальция берут 3 г, а хлорида аммония — 0,75 г. Дальнейший анализ ведут общепринятым методом (стр. 102).

Определение водорастворимых солей — см. стр. 173 (фазовый анализ); определение окиси стронция и бария — см. «Силикаты» (стр. 132).

Органические вещества часто входят в состав карбонатной породы; в зависимости от степени обогащенности углеродом они при

обработке навески соляной кислотой или остаются в большей своей части в нерастворимом остатке или в значительной мере переходят в раствор, сообщая ему соответственную окраску (желтоватую, бурую). Если органические остатки устойчивы по отношению к соляной кислоте, то можно, отфильтровав нерастворимый остаток через тигель Гуча, заряженный асбестом и предварительно прокаленный, и, промыв осадок, определить углерод методом сжигания осадка, поместив его вместе с асбестом в лодочку и нагрев последнюю в трубчатой печи; выделяющаяся двуокись углерода улавливается при этом взвешенными трубками с натронной известью или аскаритом. Сжигание ведется в токе сухого воздуха, устанавливаются трубки для высушивания образующейся двуокиси углерода (см. «Прямое определение воды»).

VII. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Фазовый анализ производят лишь в случаях сложного состава пород при необходимости уточнения ее минерального состава. Типичным примером материала, требующего выполнения фазового анализа, являются соленосные гипсово-карбонатно-глинистые породы, вмещающие соляные пласты или залегающие над и под ними, гипсоносные известняки, сопутствующие месторождениям серы, и т. д.

Фазовый анализ такого рода пород основан на последовательно производимых операциях избирательного растворения групп минеральных компонентов породы и анализа полученных «вытяжек» и не растворимого в примененных растворителях остатка.

Последовательно применяемыми растворителями являются вода и разбавленный раствор кислоты.

Обработку водой производят путем нагревания навески 5—10 г с 100—150 мл свежeproкипяченной воды при частом перемешивании в течение $\frac{1}{2}$ часа. Горячий раствор фильтруют, остаток промывают водой и раствор собирают в мерную колбу емкостью 250—300 мл. По охлаждении раствор разбавляют водой до метки колбы.

Если раствор очень плохо фильтруется, можно ввести в него 1—2 мл 1% раствора желатины, что иногда облегчает фильтрование.

Из алиquotных частей полученного раствора определяют хлор-ион, сульфат-ион, кальций, магний, иногда (при наличии к тому оснований) калий. Определение производят методами, изложенными в разделах, посвященных анализу солей и вод.

Обработка кислотой ставит целью перевести в раствор карбонаты, фосфаты, гипс (частью растворяющийся и в воде), минералы-окислы железа и т. д. и по возможности не затронуть при этом силикатов. В зависимости от характера породы (степени доломитизации, наличия окислов железа и т. д.) применяют обработку 5% раствором CH_3COOH или 2,5% (по весу) HCl . Продолжительность нагревания и температуру выбирают в зависимости от степени легкости разложения породы. Остаток после одной вытяжки смыывается с фильтра в стакан и тоже разлагается. По окончании разложения (обычно 1—2 часа при 50—60°) нерастворимый остаток отфильтровывают через запечатанный сухой фильтр и промывают водой, раствор собирают в мерную колбу, из алиquotных частей его определяют сульфат-ион, фосфат-ион, кальций, магний, железо, аэлю-

миний, кремневую кислоту. Фильтр с нерастворимым остатком взвешивают после высушивания в термостате. Высушенный нерастворимый остаток переносят в бюкс, и он служит для дальнейшего анализа, производимого по методике, принятой для силикатов.

Из остальных навесок исходной породы определяют двуокись углерода, гидроскопическую воду, потерю при прокаливании, закись железа, сульфидную серу.

Результаты анализа выражают в форме табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Форма для выражения результатов анализа

% к навеске породы		Состав нерастворимого остатка (% к навеске высушенного не- растворимого остатка)	
Водная вытяжка	K	SiO ₂	
	Na	TiO ₂	
	Ca	Al ₂ O ₃	
	Mg	Fe ₂ O ₃	
	Cl	MnO	
Кислотная вытяжка	SO ₄	CaO	
		MgO	
	SiO ₂	K ₂ O	
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	
	Fe ₂ O ₃	П. п. п.	
	FeO		
	CaO	Сумма . . .	
	MgO	Вероятный минералогический состав, %	
	SO ₃	NaCl	
	CO ₂	Другие водорастворимые соли (в зависимости от данных анализа водной вытяжки)	
	P ₂ O ₅	CaSO ₄ ¹	
Высушенный не- растворимый остаток		CaCO ₃	
Сульфидная сера .		MgCO ₃	
Железо пирита .		FeCO ₃ ²	
Сумма . . .		MgO	
		FeS ₂	
		Fe ₂ O ₃	
		Силикаты и кварц	
		Сумма . . .	

¹ Для расчета CaSO₄ суммируют CaSO₄, перешедший в водную вытяжку и в кислотную. Если минералогически установлено, что CaSO₄ представлен гипсом, то вычисляют процент CaSO₄·2H₂O.

² FeCO₃ устанавливают, если найдено FeO и вместе с тем CO₂ найдено больше, чем его связывают CaO и MgO. Это условный расчет, так как CaO и MgO могут частично принадлежать к силикатам. MgO вычисляют в случае, если CO₂ нехватает для связывания CaO и MgO в карбонаты. Условно принимают, что эта избыточная MgO принадлежит разлагаемым силикатам или вытеснена в результате ионообменных процессов в кислотную вытяжку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев А. И., Гендель А. Т. Зав. лаб., II, 12 (1933).
 2. Васильев П. И. Ускоренный анализ карбонатных пород. Гостеолиздат, 1951.
 3. Виноградов А. В. Зав. лаб., VII, 179 (1938).
 4. Вукотов П. Зав. лаб., VIII, 494 (1939).
 5. Григорьев П. Н. Зав. лаб., VI, 238 (1937).
 6. Иванова В. П., Биндуль Ф. Я. Информационный сборник ВСЕГЕИ, № 1, 132 (1955).
 7. Иллиминская В. Т. Цемент, № 3, 33 (1939).
 8. Сочеванова М. М. Зав. лаб., № 5, 530 (1955).
 9. Сходцев С. И., Благовещенская В. И. Зав. лаб., VI, 1484 (1937).
 10. Тапанаев Н. В. Зав. лаб., № 9, 1131 (1948).
 11. Фрезе Н. А. Зав. лаб., VI, 756 (1937).
-

СЕРА

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сера принадлежит к широко распространенным в земной коре элементам. Известно большое число минералов-сульфидов, простых и сложных по составу. К числу наиболее распространенных из них относятся *пирит* и *марказит* FeS_2 , *пирротин* Fe_9S_{10} , *халькопирит* CuFeS_2 , *цинковая обманка (сфалерит)* ZnS , *галенит* PbS и т. д.

С аналитической точки зрения представляет интерес отношение минералов-сульфидов к соляной кислоте; одни из них разлагаются соляной кислотой с выделением сероводорода, на другие соляная кислота почти не действует (халькопирит, пирит, халькозин Cu_2S и др.). Сульфиды легко окисляются в ходе анализа даже такими слабыми окислителями, как окисные соли железа. Следует учитывать возможность окисления порошков сульфидных пород кислородом воздуха при хранении.

К окисленной зоне сульфидных месторождений приурочены минералы-сульфаты — средние и основные сульфаты ряда металлов.

Широко распространены сульфаты щелочноземельных металлов: гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрит CaSO_4 и барит BaSO_4 . Растворимые в воде сульфаты магния и натрия образуют нередко крупные скопления, генетически связанные с морской водой.

Самородная сера встречается в самых верхних слоях земной коры и на ее поверхности иногда в значительных скоплениях. Она образуется вулканическим путем или же в результате разложения сульфидов или сульфатов и окисления сероводорода. Редко встречается химически чистая сера; обычно она загрязнена посторонними механическими примесями: глинистым или органическим веществом, капельками нефти, газами и проч.; изредка содержит селен.

II. ОБЗОР МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ

При определении серы в минеральном сырье аналитик может встретиться со следующими заданиями: 1) определением общего (валового) содержания серы; 2) определением содержания сульфатной серы; 3) определением содержания сульфидной серы; 4) определением содержания самородной (элементарной) серы.

Большая часть методов определения общего содержания серы основана на окислении всей серы и переводе ее в растворимые сульфаты с последующим осаждением сульфат-иона хлоридом бария и взвешиванием сульфата бария. Экспрессные методы определения серы окислением до SO_2 или восстановлением до H_2S нами не приводятся; описание их имеется в ряде руководств [22, 34, 1].

Для определения содержания серы растворимых сульфатов навеску обрабатывают соляной кислотой в отсутствие окислителя. Содержание сульфидной серы обычно вычисляют по разности между общим содержанием серы и содержанием сульфатной серы. Серу сульфидов, разлагаемых соляной кислотой, можно определять и прямым путем, улавливая выделяющийся сероводород.

Элементарную (самородную) серу экстрагируют органическими растворителями (чаще всего сероуглеродом). Более скорым является объемный метод определения элементарной серы, основанный на определении количества тиосульфата, образующегося при взаимодействии серы с сульфитом натрия.

Необходимо во всех случаях определения серы ставить холостой опыт, так как применяемые реактивы могут быть загрязнены сульфатами.

При определении сульфидной серы не рекомендуется тонко растирать пробу и долго держать ее в растертом виде, так как возможно окисление сульфидной серы в сульфатную. При определении общего содержания серы сплавлением или спеканием необходимо тонкое растирание, что достигается растиранием навески вместе с плавлением.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ

При определении общего содержания серы для разложения навески породы и окисления сульфидной серы применяют щелочное плавление, спекание или кислотное разложение.

Сплавление навески руды или горной породы производят с содой и селитрой или с содой и перекисью натрия. Методы сплавления считаются универсальными методами перевода серы в раствор; при этом сульфидная сера окисляется и переходит в растворимый в воде сульфат натрия.

Для сульфидных руд лучше применять *спекание* навески руды с содой и перманганатом калия (1 : 1) или с содой и окисью цинка или окисью магния (1 : 4). При спекании с содой и перманганатом калия окисление сульфида в сульфат идет за счет кислорода перманганата, а при спекании с содой и окисью цинка — за счет кислорода воздуха. При выщелачивании в водную вытяжку переходит сульфат натрия.

Метод спекания удобен и ценен тем, что позволяет определять серу без выделения кремневой кислоты, так как последняя при выщелачивании спека водой остается на фильтре. Метод дает

достаточно точные результаты, однако при высоком содержании в руде сульфата бария можно ожидать неполного извлечения сульфат-иона при однократном спекании. Метод спекания является незаменимым методом для определения общего содержания серы в сульфидных свинцовых рудах и рудах с большим количеством кремневой кислоты. Весь свинец при выщелачивании спека водой остается на фильтре в виде карбоната свинца, а кремневая кислота — в виде силиката цинка, магния или марганца.

Ход анализа в присутствии вольфрама, хрома, фтора и других мешающих элементов описан на стр. 182.

При кислотном разложении применяют азотную кислоту или смесь азотной и соляной кислот с добавкой хлората калия, нитрата брома.

Для уменьшения загрязнения осадков сульфата бария солями щелочных металлов осаждение производят из горячих, сильно разбавленных растворов; перед фильтрованием осадки оставляются на 12—24 часа.

В отсутствие щелочных металлов можно осаждают сульфат бария из горячих, более концентрированных растворов; раствор с осадком кипятят минут 20 и оставляют на несколько часов.

Для получения более крупнозернистого осадка сульфата бария рекомендуется перед осаждением его прибавлять пикриновую кислоту (10—15 мл насыщенного водного раствора).

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ СПЛАВЛЕНИЕМ И СПЕКАНИЕМ

Сплавление с карбонатами щелочных металлов в присутствии окислителей

При сплавлении сульфидная сера окисляется, а нерастворимые сульфаты переходят в растворимые. Метод может быть применен для объектов, содержащих серу в различных формах.

Силикатные породы сплавляют в платиновых тиглях с 5—6 ч. карбоната калия-натрия или соды и с 0,1—1 ч. KNO_3 в зависимости от количества сульфидов. Руды сплавляют в железных или никелевых тиглях, увеличивая несколько количество нитрата калия за счет соды.

Если для сплавления пользуются платиновыми тиглями, то для предохранения их от действия селитры сначала сплавляют в них около грамма карбоната калия-натрия, разливают сплав тонким слоем по стенкам тигля и охлаждают; этот тонкий покров несколько предохраняет тигель от действия селитры. Затем вносят массу, смешанную с плавнем, и сплавляют.

Вместо смеси соды с селитрой можно применять смесь 1 ч. Na_2CO_3 и 0,1 ч. KClO_3 [4].

Ход анализа. Навеску 0,5—1 г (в зависимости от содержания серы) помещают в платиновый тигель, смешивают с шестикратным

количеством смеси, состоящей из 0,1—1 ч. KNO_3 и 5 ч. карбоната калия-натрия, и сверху присыпают тонким слоем смеси. Тигель закрывают крышкой; при сплавлении на горелке тигель помещают в отверстие асбестового картона для защиты от газов пламени, содержащих серу, и нагревают, постепенно повышая температуру. Сплавливают 15—20 мин.; при этом сера окисляется и образует растворимый в воде сульфат натрия.

Окончание сплавления определяют по прекращению выделения углекислого газа. Захватив щипцами с платиновыми наконечниками край тигля, осторожным вращательным движением распределяют расплав тонким слоем по стенкам тигля и ставят тигель на массивную толстую стальную плиту для охлаждения. При этом сплав растрескивается и легко отстает от стенок тигля. Сплав выщелачивают горячей водой, остаток кипятят с 2% раствором Na_2CO_3 , отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его 1% раствором Na_2CO_3 . Фильтрат подкисляют соляной кислотой; если выпадает кремневая кислота, то раствор выпаривают в фарфоровой чашке досуха, остаток смачивают 3—4 мл HCl (1:1), растворяют в горячей воде, фильтруют и промывают горячей водой. Фильтрат разбавляют водой до объема 300—400 мл и прибавляют столько соляной кислоты, чтобы ее концентрация достигала 0,5% (по объему). Затем подкисленный раствор подогревают до кипения и быстро, в один прием, вливают горячий 5% раствор BaCl_2 , кипятят 15—20 мин. и оставляют на несколько часов в теплом месте. На следующий день фильтруют через плотный фильтр и промывают осадок до отрицательной реакции на хлор-ион.

Осадок с фильтром помещают во взвешенный фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при температуре 700—800°.

Переводный множитель сульфата бария на серу — 0,1373.

Сплавление руд в железных или никелевых тиглях с карбонатом калия-натрия и селитрой или сплавление с содой и перекисью натрия производят сначала на слабом пламени горелки, а затем пламя увеличивают и нагревают еще 10—15 мин. до спокойного плавления. Сплав охлаждают, выщелачивают горячей водой. Если раствор окрашен соединениями марганца, то прибавляют несколько капель спирта для восстановления высших соединений марганца, кипятят и далее поступают как указано выше.

Спекание с содой и перманганатом калия

Ход анализа. Навеску тонкорастертой руды 0,5—1 г смешивают в железном или фарфоровом тигле с 3—4 г смеси Na_2CO_3 и KMnO_4 (1:1), сверху присыпают еще некоторое количество указанной смеси, закрывают тигель крышкой и вставляют в холодный муфель. Муфель включают и медленно нагревают, доводят до температуры 700—800° и выдерживают при этой температуре 30—40 мин. Затем тигель охлаждают и выщелачивают спек горячей

водой. Фильтрат подкисляют соляной кислотой и дальнейшее определение производят как указано при описании определения серы сплавлением (стр. 178).

Спекание с содой и окисью цинка или магния

Ход анализа. Навеску тонкорастертой руды 0,5—1 г смешивают в фарфоровом тигле с 3—5 г смеси, состоящей из 1 ч. безводной Na_2CO_3 и 4 ч. ZnO . Шихту сверху покрывают слоем указанной смеси, открытый тигель вставляют в холодный муфель, медленно поднимают температуру муфеля до $700\text{--}800^\circ$ и держат тигель 1—1½ часа при данной температуре для полного окисления серы; далее поступают как указано на стр. 179.

2 РАЗЛОЖЕНИЕ КИСЛОТАМИ

При определении общего содержания серы кислотным разложением применяют царскую водку (3 ч. HCl и 1 ч. HNO_3) или так называемую обратную царскую водку (3 ч. HNO_3 и 1 ч. HCl). При высоком содержании сульфидов в руде лучше вначале не применять соляной кислоты, так как при этом реакция протекает очень бурно, сера частично не успевает окислиться до сульфата и может выпасть в виде элементарной серы, которую уже трудно будет в дальнейшем окислить. В лаборатории ВСЕГЕИ пользуются азотной кислотой с хлоратом калия, бромом или иодом. Соляную кислоту прибавляют только под конец. При этом методе окисления сульфидная сера переходит полностью в сульфатную без выделения элементарной серы.

Как показал опыт, при высоком содержании серы необходимо перед осаждением сульфат-иона хлоридом бария выделить гидроокиси железа и других металлов аммиаком, иначе результаты для серы будут занижены. Если содержание серы невелико, то в предварительном выделении гидроокисей нет необходимости.

Метод разложения кислотами неприменим для руд, содержащих барий, так как сульфат бария остается с нерастворимым остатком. В этих случаях применяют методы сплавления или спекания; если руда разложена кислотами, можно осторожно озолить нерастворимый остаток, сплавить его и выделить добавочную серу.

Разложение азотной кислотой с хлоратом калия

Ход анализа. Навеску руды 0,3—2 г помещают в стакан или лучше в коническую колбу, прикрывают сверху воронкой, смачивают водой, прибавляют 0,5—1 г KClO_3 и небольшими порциями приливают азотную кислоту так, чтобы смесь не разогревалась. В случае разогревания ее охлаждают холодной водой или снегом. Полученную смесь оставляют на ночь в холодном месте. На другой

день ее нагревают сначала на теплой плитке, чтобы реакция не шла бурно. Если по окончании разложения в нерастворимом остатке будут замечены черные включения, прибавляют небольшими порциями концентрированную соляную кислоту. После полного разложения сульфидов снимают воронку с колбы и раствор выпаривают досуха на водяной бане или плитке. Сухую массу смачивают 5—7 мл конц. HCl и вновь упаривают досуха; остаток опять смачивают 2—3 мл конц. HCl , дают некоторое время постоять на теплой плитке, прибавляют 100 мл горячей воды и кипятят до полного растворения солей. Если содержание серы велико, то, не отфильтровывая нерастворимого остатка, прибавляют к горячему раствору аммиак для осаждения гидроксидов металлов. После отстаивания на водяной бане в течение 10—15 мин. раствор фильтруют и осадок промывают горячей водой, содержащей аммиак. Осадок гидроксидов растворяют в нескольких миллилитрах соляной кислоты и вновь осаждают аммиаком. Фильтраты объединяют, нейтрализуют соляной кислотой по метиловому оранжевому и прибавляют по 0,5 мл HCl на каждые 100 мл раствора. Раствор, имеющий объем 300—400 мл, нагревают до кипения и при помешивании прибавляют в один прием горячий 3—5% раствор BaCl_2 .

Раствор некоторое время кипятят, а затем дают отстояться в течение нескольких часов на теплом месте. Осадок сульфата бария отфильтровывают на следующий день и промывают горячей водой до отрицательной реакции на хлор.

Фильтр с осадком сульфата бария помещают во взвешенный фарфоровый тигель, подсушивают, осторожно озоляют, несильно прокаливают и после охлаждения взвешивают.

Переводный множитель на серу — 0,1373.

В присутствии бария часть серы остается в нерастворимом остатке в виде сульфата бария. Для определения общей серы нерастворимый остаток отфильтровывают, осторожно озоляют и сплавляют с содой. Сплав выплавляют горячей водой и фильтруют. Фильтрат подкисляют соляной кислотой; если выпадает кремневая кислота, то раствор выпаривают досуха для ее выделения. Сухую массу смачивают соляной кислотой, прибавляют горячую воду до полного растворения солей, фильтруют, промывают кремневую кислоту горячей водой и осаждают в фильтрате сульфат-ион хлоридом бария.

Разложение царской водкой

Ход анализа. Навеску руды 0,5—2 г, в зависимости от ожидаемого содержания серы, помещают в стакан или в фарфоровую чашку, смачивают водой, накрывают часовым стеклом, прибавляют бромную воду и осторожно заливают царской водкой из расчета 10—15 мл на 1 г навески. Оставляют на холоду до прекращения реакции, а затем нагревают (сначала осторожно) до полного разложения руды.

По окончании разложения омывают стекло водой и выпаривают раствор досуха. Если выпаривание ведется не на водяной бане, то прибавляют перед выпариванием немного хлорида натрия или соды во избежание потери части серной кислоты от перегрева. Сухой остаток смачивают 5—10 мл конц. HCl и, дав постоять 5—10 мин., снова выпаривают досуха. Сухую массу смачивают 3—4 мл HCl (1:1), оставляют стоять некоторое время, затем приливают 100—150 мл горячей воды и кипятят для полного растворения солей. Если содержание серы невелико, то нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Фильтрат, подогретый до кипения и имеющий объем не менее 300—400 мл, готов для осаждения сульфат-иона хлоридом бария.

При высоком содержании серы лучше пользоваться методом разложения навески азотной кислотой с хлоратом калия.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В ПРИСУТСТВИИ МЕШАЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

Определение серы в присутствии хрома [3]

При осаждении сульфат-иона трехвалентный хром не только соосаждается вместе с сульфатом бария, но и препятствует осаждению сульфата, образуя комплексные хромосульфатные ионы. Для того чтобы осаждение сульфат-иона сделать полным, хром связывают в хромацетатный комплекс или осаждают его пиридином.

При определении серы в хромсодержащих рудах пробу сплавляют с содой и селитрой или спекают с содой и окисью цинка (1:4). При выщелачивании сплава водой в водную вытяжку переходит сульфат-ион и хромат. Щелочной раствор подкисляют соляной кислотой, упаривают досуха, отделяют кремневую кислоту и кислый фильтрат нейтрализуют содой до слабокислой реакции. Вместо сплавления выгоднее применять спекание с содой и окисью цинка. При выщелачивании спека кремневая кислота остается на фильтре вместе с нерастворимым остатком и отпадает необходимость в ее выделении выпариванием.

Полученный тем или иным путем щелочной фильтрат подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции и перед осаждением сульфат-иона восстанавливают хромат и переводят хром в ацетатный комплекс или же осаждают хром пиридином.

Восстановление хрома в уксуснокислом растворе и осаждение сульфат-иона ацетатом бария. Полученный слабнокислый раствор кипятят с 20—30 мл ледяной уксусной кислоты и 20—30 мл формалина в течение 20 мин. до полного восстановления хромата (до появления зеленого окрашивания). Раствор разбавляют до 350—400 мл горячей водой, нагревают до кипения и осаждают сульфат-

нон горячим 1% раствором $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$, прибавляя его около 5 мл небольшими порциями при помешивании. Кипятят некоторое время, затем переносят на теплое место и дают отстояться. Осадок фильтруют на другой день и промывают горячей водой, подкисленной уксусной кислотой. Осадок помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно озоляют, прокалывают и взвешивают.

Выделение хрома пиридином и осаждение сульфат-иона хлоридом бария. Пиридин количественно осаждает хром из растворов в виде плотных осадков гидроокиси хрома.

К слабокислому раствору прибавляют 3 мл HCl и 30 мл формалина и упаривают досуха. Сухой остаток смачивают 2—3 каплями HCl и 100 мл горячей воды. Нагревают до кипения и осаждают хром 20% раствором пиридина, сначала прибавляя его по каплям до полного осаждения, а затем, сверх этого, прибавляют еще 10—15 мл. Осадку дают осесть, затем фильтруют и промывают горячей водой с несколькими каплями пиридина. Осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте, нейтрализуют раствор содой, разбавляют водой до 100 мл и переосаждают хром пиридином. Объединенные фильтраты упаривают до удаления пиридина, подкисляют соляной кислотой из расчета 0,5 мл на каждые 100 мл раствора и осаждают из горячего раствора сульфат-ион 3—5% раствором BaCl_2 .

Определение серы в присутствии вольфрама

При спекании или сплавлении руд, содержащих вольфрам, весь вольфрам переходит в водную вытяжку в виде вольфрамата натрия. Водную вытяжку подкисляют соляной кислотой и выпаривают для выделения вольфрамовой и кремневой кислот. К фильтрату или прибавляют соль трехвалентного железа и аммиаком осаждают остатки вольфрама вместе с гидратом окиси железа, или вносят лимонную кислоту для удержания вольфрама в растворе. Сульфат-ион осаждают 3—5% раствором BaCl_2 .

Определение серы в присутствии фтора

При определении сульфат-иона в присутствии фтора к водной вытяжке после выщелачивания сплава прибавляют 0,5—1 г H_3BO_3 , после этого в слабосолянокислой среде (стр. 179) осаждают сульфат 3—5% раствором BaCl_2 .

Определение серы в рудах с высоким содержанием олова

При определении серы в оловянных рудах следует разлагать руду кислотной обработкой, чтобы не переводить в раствор касситерита, так как соли олова легко гидролизуются.

Серу в присутствии сурьмы, висмута и других легкогидролизующихся элементов определяют спеканием с содой и окисью цинка.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ В НЕРАСТВОРИМЫХ СУЛЬФАТАХ — БАРИТЕ, АЛУНИТЕ И ДР.

Ход анализа. Навеску 0,3—2 г тщательно перемешивают в платиновом тигле с 5—6-кратным количеством соды или карбоната калия-натрия и осторожно сплавляют. Сплав выщелачивают горячей водой, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой, к которой прибавлено немного соды. Фильтрат нейтрализуют соляной кислотой, прибавляют 0,5 мл избытка ее на каждые 100 мл раствора. Нагревают до кипения; если раствор при этом остается прозрачным, то осаждают сульфат-ион, как описано на стр. 179. Если при нейтрализации или при нагревании раствор мутнеет от выделившейся кремневой кислоты, то его выпаривают досуха, выделяют кремневую кислоту и в фильтрате осаждают сульфат-ион.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ РАСТВОРИМЫХ СУЛЬФАТОВ В РУДАХ

При обработке соляной кислотой растворимые сульфаты переходят в раствор, а сульфидная сера частью выделяется в виде сероводорода, частью остается в нерастворимом остатке.

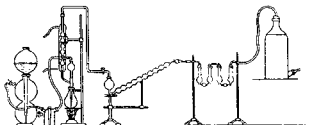
Ход анализа. Навеску руды или породы 0,3—2 г обрабатывают соляной кислотой (1 : 10) при кипячении. Когда руда разложилась, приливают 100—150 мл горячей воды и отфильтровывают нерастворимый остаток. При малом содержании сульфатов раствор нейтрализуют аммиаком, добавляют избыток соляной кислоты из расчета 0,5 мл на 100 мл раствора и осаждают сульфат-ион хлоридом бария. Если содержание серы велико, то, не отфильтровывая нерастворимого остатка, прибавляют к горячему раствору аммиак до ясного запаха и осаждают аммиаком гидроокиси железа и других металлов. После отстаивания в течение 10—15 мин. на теплой плитке раствор фильтруют и осадок промывают горячей водой с несколькими каплями аммиака. Если осадок гидроокисей велик, его переосаждают. Фильтрат нейтрализуют соляной кислотой по метиловому оранжевому, после чего прибавляют 0,5 мл конц. HCl на каждые 100 мл раствора. Раствор, имеющий объем 200—300 мл, нагревают до кипения и при помешивании приливают в один прием горячий 3—5% раствор BaCl₂. Раствор кипятят некоторое время, а затем оставляют до следующего дня. Осадок сульфата бария отфильтровывают, промывают, озоляют, прокаливают и взвешивают.

8 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ В МАТЕРИАЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ НЕ РАЗЛАГАЕМЫЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ СУЛЬФИДЫ

Определение производят в солянокислой вытяжке. Навеску обрабатывают 5% раствором HCl в течение 1 часа при нагревании, отфильтровывают нерастворимый остаток и в фильтрате осаждают сульфат-ион хлоридом бария. Если в анализируемом материале наряду с сульфидами присутствуют минералы-окислы железа или железосодержащие силикаты, разлагаемые соляной кислотой, то в солянокислый раствор перейдет и железо в виде FeCl_3 ; последнее будет окислять сульфидную серу, и для сульфатной серы будут получены преувеличенные результаты. Для предотвращения этой ошибки следует производить солянокислую вытяжку в присутствии хлорида гидроксилamina или гидразина, восстанавливающего железо до закиси [2].

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ

Зная общее содержание серы и содержание сульфатной серы, по разности вычисляют содержание сульфидной серы. Прямое определение сульфидной серы в сульфидах, легко разлагаемых соляной



Прибор для определения сульфидной серы

кислотой (сфалерит, антимонит и др.), производят путем разложения руды (0,5—1 г) кипячением с соляной кислотой (1:1) в токе углекислого газа (см. рисунок). Выделяющийся сероводород улавливается титрованным раствором иода или аммиачной перекисью водорода.

При поглощении выделяющегося сероводорода раствором иода избыток последнего оттитровывается тиосульфатом.

1 мл 0,05 н. раствора J_2 соответствует 0,0008 г S.

При поглощении выделяющегося сероводорода раствором аммиачной перекиси водорода (2 ч. 3% H_2O_2 ; 1 ч. NH_4OH) сульфидная сера переходит в сульфатную. Для определения последней раствор подкисляют соляной кислотой, избыток перекиси водорода

разрушают кипячением, сульфат-ион осаждают 3—5% раствором BaCl_2 и взвешивают в виде сульфата бария.

Из навески для определения серы разлагаемых соляной кислотой сульфидов можно определить сульфатную серу и серу неразлагаемых сульфидов. Для этого солянокислый остаток после выделения сероводорода фильтруют и осадок тщательно промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. В фильтрате находятся растворимые сульфаты — «окисленная сера», на фильтре — не разлагаемые кислотой сульфиды.

Фильтр с осадком помещают в стакан и обрабатывают разбавленной горячей азотной кислотой. Бумажную массу отфильтровывают и тщательно промывают водой. Азотнокислый раствор (фильтрат и промывные воды) частично нейтрализуют содой и выпаривают досуха. К выпаренному остатку прибавляют 1 мл конц. HCl и выпаривание повторяют. Смоченный соляной кислотой сухой остаток растворяют в воде и в полученном растворе определяют сульфат-ион, отвечающий сере неразлагаемых сульфидов.

Можно производить это определение и из отдельной навески после обработки ее разбавленной соляной кислотой: неразлагаемые сульфиды отделяются вместе с нерастворимым остатком.

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ

Элементарную серу можно определить экстрагированием сероуглеродом и сульфитным методом.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ ЭКСТРАГИРОВАНИЕМ СЕРОУГЛЕРОДОМ

Навеску породы 0,5—5 г, в зависимости от предполагаемого содержания серы, помещают в специальный патрон или гильзу из бумажной массы. Если нет готовых патронов, то берут кусок толстой фильтровальной бумаги размером 15×20 см, свертывают из него цилиндр такого размера, чтобы он свободно входил в аппарат Сокслета, и с одной стороны вдавливают края цилиндра внутрь. Затем его ставят на стол и пестиком от ступки расправляют и уплотняют изнутри цилиндра загнутые края. В приготовленный таким образом патрон вкладывают на дно слой ваты, затем навеску, которую сверху также покрывают ватой. Патрон помещают в аппарат Сокслета, соединенный со взвешенной колбочкой Жукова. Прибор должен быть предварительно промыт и высушен. Затем в аппарат Сокслета наливают столько свежеперегнанного сероуглерода, чтобы его перетянуло сифоном в колбочку. После этого прибавляют еще около трети этого количества, чтобы в колбочке постоянно оставалось немного сероуглерода (т. кип. 46°). Аппарат соединяют с обратным холодильником, пускают через него воду, а затем колбочку нагревают в стакане с водой. Операцию экстрагирования продол-

жают 5—6 час. (на рассеянном свете во избежание разложения сероуглерода). После этого прибор разъединяют, колбочку присоединяют к прямому холодильнику и отгоняют сероуглерод на некипящей водяной бане. Отогнанный сероуглерод употребляют для последующих определений. Под конец, когда в колбочке останется около 5 мл раствора, отгонку прекращают и оставшийся сероуглерод испаряют в вакуумэксикаторе до исчезновения запаха сероуглерода. При таком способе получается чисто желтая кристаллическая сера, которую и взвешивают.

Если в породе присутствуют растворимые в сероуглероде битуминозные вещества, то они также будут извлечены сероуглеродом и в результате будет получена сумма серы и битумов.

Для раздельного определения серы и битумов можно поступать различно:

1) полученную смесь серы и битумов экстрагируют бензолом; при этом битумы растворяются в бензоле, а сера при обычной температуре растворяется лишь незначительно; отогнав бензол, получают в остатке битумы, которые и взвешивают; по разности находят количество серы;

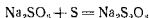
2) с помощью окислителей (царская водка с бромной водой и др.) серу окисляют до серной кислоты и определяют ее в виде сульфата бария;

3) экстрагированием определяют сумму содержаний серы и битумов; из другой навески кипячением с сульфитом натрия определяют серу; по разности находят процентное содержание битумов.

Последний способ наиболее правильный и точный.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ СУЛЬФИТНЫМ МЕТОДОМ

При определении серы сульфитным методом навеску породы 0,5—2 г помещают в колбу с пришлифованным обратным холодильником. Затем прибавляют 50—75 мл воды, 20—25 г Na_2SO_3 и кипятят в течение 1,5—2 час. При этом сера растворяется с образованием тиосульфата



Охлажденный раствор переносят в мерную колбу емкостью 200—250 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 50 мл раствора или (при малом содержании серы) берут весь раствор и прибавляют 5 мл 40% формалина, чтобы связать избыточный сульфит натрия в соединение, не реагирующее с иодом. Выделившийся при реакции сульфита с формалином едкий натр нейтрализуют уксусной кислотой по лакмусу до слабокислой реакции и оттитровывают образовавшийся тиосульфат 0,1 н. раствором J_2 в присутствии крахмала.

1 мл 0,1 н. раствора J_2 соответствует 0,003206 г S.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лядиков В. А., Сакунов В. И., Ткаченко Н. С. Анализ железных и марганцовых руд. Металлургиздат, 1954
2. Морачевский Ю. В., Пинчук Н. Х. Ученые записки ЛГУ, № 12, 28 (1953)
3. Никитина Е. А., Бабаева А. В. Труды Института чистых химических реактивов, вып. 10, 9 (1930)
4. Остроумов Э. А., Иванов-Эмня Б. Н. Методы определения серы. Госгеолиздат, 1945; Ж. анал. хим., II, 314 (1947)
5. Остроумов Э. А. Труды Института океанологии АН СССР, 7, 57 (1953).
6. Черняхов Ю. А., Успенская Т. А. Зав. лаб., IV, 387 (1935).

ПРИРОДНЫЕ СОЛИ

1. ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В настоящей главе рассматриваются методы анализа природных солей, общими признаками которых являются высокая растворимость в воде и общность условий образования. Объектами анализа могут служить соли, кристаллизующиеся из соляных водоемов и образующие отложения соляных пород — ископаемые и озерные.

Соляная порода представляет собою более или менее сложный комплекс «соляных минералов» и наряду с ним заключает (обычно в качестве второстепенной по содержанию примеси) несоляные компоненты, составляющие «нерастворимый остаток» соли.

Соляные минералы — это главным образом хлориды и сульфаты натрия, калия и магния, то простые по составу, то более сложные (двойные, тройные). Иногда в состав сложных соляных минералов входит и кальций. Сульфат кальция — водный (гипс) или безводный (ангидрит) — почти всегда сопровождает в том или ином количестве соляные минералы; однако в тех случаях когда он является главным породообразующим минералом, порода уже теряет название соляной. К соляным минералам следует относить также карбонаты щелочных металлов и редко встречающиеся нитраты.

В табл. 1 приведены главнейшие соляные минералы и некоторые их свойства, важные для химика-аналитика.

Когда один из соляных минералов количественно преобладает над другим, он определяет и название породы: галитовая порода, мирабилитовая, карналлитовая и т. д. На практике часто прибегают к упрощению и неправильно называют карналлитовую породу карналлитом, галитовую — галитом и т. д., что вносит путаницу в номенклатуру. Когда два соляных минерала доминируют в составе соляной породы, название ее следует производить от названий обоих, условясь на первое место ставить минерал с меньшим, а на второе — с большим содержанием; так, галито-карналлитовая порода — порода с высоким содержанием карналлита и меньшим галита, а карналлито-галитовая порода — с обратным соотношением компонентов.

К «несоляным» компонентам породы, обычно в сумме составляющим небольшой процент относятся различные силикаты, кварц, карбонаты кальция и магния, иногда сульфиды, фосфаты, небольшие количества органических остатков, окислы железа, чаще всего являющиеся причиной окраски соляной породы (особенно калийных пород). В небольшом количестве кристаллы соли заключают часто мельчайшие включения рассола и газов.

Когда в составе породы соляные минералы представляют лишь второстепенную примесь, порода получает название соленосной или (при малом содержании соли) засоленной.

Главнейшие соляные минералы

Название минерала	Состав	Удельный вес	Количество безводной соли, насыщающее 100 г раствора, г		Отношение к нагреванию
			при 0°	при 100°	
Арканит	K_2SO_4	2,7 (?)	6,8	19,4	Плавится при 1076°
Астраханит (блэдит)	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$	2,23	34,65 (25°)	—	
Беркеит	$Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$	—	—	28,5	
Бишофит	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1,59	34,45	42,2	
Вантгоффит	$3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$	2,69	—	32,5	
Галит	$NaCl$	2,16	26,3	28,2	Растворяется инконгруентно
Гейлюссит	$Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 5H_2O$	1,94	Растворяется инконгруентно		
Гидрогалит	$NaCl \cdot 2H_2O$	—	26,3	—	
Глазерит (афтиталит)	$Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4$	2,7	Растворяется инконгруентно		
Глауберит	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$	2,7—2,85	То же	То же	
Декагидрат (сода)	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	—	6,45	22,7	Растворяется инконгруентно
Каннит	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$	2,1	Растворяется инконгруентно		
Карналлит	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1,60	В 100 г воды при 18° рас- творяется 64,5 г водной соли		

Киарит	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,57	33,4	Хорошо растворим	Легко теряет воду (32°)
Лангбеллит	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$	2,83	То же	То же	
Левинит	$2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,4			
Леонит	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,25			
Мирабилит	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1,46			
Полигаит	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,78		Растворяется инкогнито	
Саксит (гексагидрит)	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,76		Очень хорошо растворим	
Сильвин	KCl	1,98	28,15	56,9	Плавится при 776°, выше 800° заметно летит
Сингелит	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,58		Растворяется инкогнито	
Сода	Na_2CO_3	2,53	6,86	44,5	Плавится при 851°
Саххарит	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,65		Хорошо растворим	
Тенардит	Na_2SO_4	2,68	18 (10°)	42	Плавится при 884°, не разлагается
Термонатрит	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,25	~7	~45	Теряет воду при 100°
Троиз	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,12		Хорошо растворим	
Шенит	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,1	То же	То же	
Эпсомит	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,68—1,75	89,9 (10°)	Очень хорошо растворим	Теряет 6 молекул H_2O при 150°

II ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

1. ОТБОР ПРОБЫ И ПОДГОТОВКА ЕЕ К АНАЛИЗУ

При разведке месторождений ископаемых солей, производимой с помощью буровых работ, для установления среднего состава породы данного интервала глубины скважины среднюю пробу отбирают от керна буровой колонки, отвечающего данному интервалу глубины. КERN с поверхности всегда в той или иной степени изменен действием промыльных вод, стеньг выщелоченности керна с поверхности и «выхода» керна обусловлены природой соляной породы и составом промыльного раствора, в особенности размыт обычно керна магниезальных пород, если промывные растворы не заключали магниевых солей. Среднюю пробу лучше всего отбирать путем высверливания канала по оси керна и сбора образующейся при этом соляной муки и крошки. Если почему-либо этот прием неосуществим, следует удалить поверхностную часть керна, подвергнувшуюся выщелачиванию, и распилить керна вдоль по оси, одну из половин — еще раз вдоль и из полученной четверти керна измельчением и квартованием приготовить среднюю пробу.

Если интересует не средний состав пробы, а состав отдельных прослоек включений минералов, слагающих соляную породу, или состав типичной для пласта (хотя и не средней) пробы, то после очистки поверхности керна отбирают ту или иную часть его для анализа.

В торных выработках соляных рудников среднюю пробу отбирают путем проходки борозды перпендикулярно простиранию пласта и сбора образующейся при этом соляной мелочи.

В соляных озерах соль залегают обычно под слоем рапы (рассола) и содержит включения рассола также и в твердой фазе (внутри кристаллов — «микровключенный» рассол и между кристаллами — «межкристалльный»); поднятая из озера соль смочена рассолом, а часто и пропитана им. Для анализа твердой соли ее следует возможно полнее отделить от жидкой фазы отсасыванием на воронке с пористым дном. Полезно отжимать рассол, высушивая соль между листами фильтровальной бумаги. Полностью отделить жидкость указанными приемами не удается. Если желательно установить состав твердой фазы без пропитывающей и смачивающей ее жидкой, то для вычисления поправки выбирают нон, который в данных условиях не входит в состав твердой фазы (в состав кристаллизующейся из рассола соли), содержание этого «невыпалающего» иона определяют как во влажной соли, так и в рассоле, отжатом из этой пробы. Учитывая, что этот нон принадлежит только рассолу, легко рассчитать поправку из сопоставления найденных содержаний.

Тонкое измельчение пробы соляной породы излишне, так как большая часть соляных минералов хорошо растворяется в воде и поэтому анализ можно вести из относительно больших навесок. Следует учитывать, что измельчение пробы может дать и существенное изменение ее состава: потерю части кристаллизационной воды или, наоборот, увлажнение, если в составе породы имеются сильно гигроскопические соли. Чем макроскопически однороднее соль, тем более грубым может быть ее измельчение, при высокой однородности соли можно анализировать даже неизмельченные кусочки.

Следует обратить серьезное внимание на хранение проб соли: хранить нужно в банках с притертыми пробками, а не в бумажных пакетиках. Недопустимо подсушивание влажных солей нагреванием. Штуфные пробы и керны целесообразно обертывать бумагой и погружать на несколько секунд в расплавленный парафин.

2. ОБЩАЯ СХЕМА АНАЛИЗА СОЛИ

Общий анализ соляной породы включает определение содержания главных составляющих соляных минералов (обычно Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O , в соответствующих случаях CO_3^{2-} , HCO_3^- ,

NO_3^-) и не растворимого в воде остатка. Часто производится неполный анализ с определением лишь некоторых из указанных ионов.

Высокая растворимость в воде большей части соляных минералов позволяет в качестве общей схемы анализа принять растворение навески породы в воде, отделение нерастворимого остатка фильтрованием, сбор фильтрата в мерную колбу и отбор и анализ aliquотных частей полученного раствора. Определение воды производят из отдельной навески.

В эту общую схему вносят изменения в том случае, если анализируемая порода содержит много труднорастворимых сульфатно-кальциевых минералов. Последние могут оказаться неполно растворенными при приготовлении водной вытяжки. Отфильтрованный и промытый не растворимый в воде остаток в таких случаях следует обработать разбавленной соляной кислотой и вести анализ не только водной, но и солянокислой вытяжки, в качестве же нерастворимого остатка дать содержание компонентов, не растворяющихся после обработки соляной кислотой. Если содержание труднорастворимых минералов велико, иногда оказывается выгодным отказаться вовсе от приготовления водной вытяжки; навеску породы растворяют непосредственно в разбавленной соляной кислоте и дальнейший анализ производят из aliquотных порций солянокислого раствора; содержание хлор-иона устанавливают из отдельной навески.

Соляная порода включает ряд «микрокомпонентов», приуроченных частью к водорастворимым соляным минералам, частью — к не растворимому в воде остатку. Широко распространен бром-ион, содержание которого колеблется от следов до десятых долей процента (в калиевых и особенно калиево-магниевых солях), и в очень малых количествах иод-ион. В калиевых солях наблюдаются небольшие содержания солей рубидия и, вероятно, цезия. Иногда в соляной породе встречаются в малых количествах соли лития. В весьма малых количествах в водорастворимой части могут оказаться соли некоторых тяжелых металлов: меди, свинца, цинка, никеля, мышьяка и др. Небольшие количества боратов могут быть обнаружены как в водорастворимой части навески, так и в особенности в нерастворимом остатке. Состав последнего в отношении микрокомпонентов может быть разнообразным.

В тех случаях когда требуется определение содержания названных микрокомпонентов, оно производится из отдельных навесок, часто больших по величине.

В специальных случаях исследователи интересуют состав нерастворимого остатка, так как содержание его обычно мало, то из отдельной большой навески готовят материал для анализа, и величина исходной навески при этом возрастает до сотен граммов.

III. ОБЩИЙ АНАЛИЗ СОЛЯНОЙ ПОРОДЫ

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА

Навеску соляной породы 5—10 г помещают в стакан и обрабатывают 100—150 мл горячей воды. Стакан ставят на горячую баню (плитку), раствор помешивают до полного растворения навески, на что обычно требуется 0,5—1 час.

Раствор фильтруют через заранее промытый горячей водой бумажный фильтр, высушенный в термостате при 105° и взвешенный. Нерастворимый остаток полностью переносят на фильтр и промывают водой до исчезновения реакции на хлор-ион в промывной воде. В редких случаях отсутствия хлоридов в анализируемой породе промывание ведут до исчезновения реакции на сульфат-ион или вовсе без контроля полноты отмывания солей, но при достаточно большом объеме промывных вод. Отфильтрованный раствор переносят в измерительную колбу емкостью 500 мл, колбу доливают по охлаждению раствора водой до метки и раствор тщательно перемешивают.

Фильтр с не растворимым в воде остатком высушивают в термостате при 105° до постоянного веса и таким образом устанавливают содержание нерастворимых в воде компонентов. Высушивать фильтр удобно во взвешенном бюксе, в который его помещают в подсушенном виде.

Содержание нерастворимого остатка вычисляют по формуле

$$\% \text{ нерастворимого остатка} = \frac{(c - a - b) 100}{\text{Нанеска}}$$

где c — вес бюкса и фильтра с осадком, г.

a — вес пустого бюкса, г.

b — вес фильтра, г.

Если порода заключает труднорастворимые минералы в значительном количестве (гипс, ангидрит, полигалит и т. д.) и нет уверенности в полном их растворении в процессе приготовления водной вытяжки, не растворимый в воде остаток следует обработать разбавленной соляной кислотой. С этой целью фильтр с промытым водой нерастворимым остатком переносят в стакан, разрывают на кусочки и обрабатывают в течение часа 5% раствором HCl при нагревании и помешивании. Фильтр с не растворимым в соляной кислоте остатком отфильтровывают и промывают сначала водой, подкисленной соляной кислотой, а затем чистой водой, после чего высушивают, сжигают во взвешенном фарфоровом тигле и прокалывают до постоянного веса.

Обработка соляной кислотой переводит в раствор не только водорастворимые водой труднорастворимые соляные минералы, но может существенно изменить и состав не растворимого в воде остатка. В раствор перейдут карбонаты кальция и магния, нередко входящие в состав нерастворимого остатка, а также фосфаты и свободные окислы железа. Силикаты, входящие в состав нерастворимого остатка, также могут быть в некоторой степени разложены кислотой. Не растворимый в соляной кислоте остаток далее определяют прокаливанием. Все это в совокупности делает его не вполне сопоставимым с не растворимым в воде остатком.

Для установления содержания компонентов, перешедших в раствор при обработке водонерастворимого остатка соляной кислотой,

раствор собирают в измерительную колбу емкостью 200—250 мл («солянокислая вытяжка») и из аликвотных частей определяют содержание кальция, магния, окиси железа, сульфат-иона.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

Содержание кальция в соляных породах обычно невелико; чаще всего он принадлежит примеси ангидрита. Породы с высоким содержанием минералов, заключающих сульфат кальция, относительно редки.

Если содержание кальция невелико, то для определения его отбирают 100 мл основного водного раствора (отвечающего $\frac{1}{5}$ величины навески) и анализируют, в зависимости от содержания магния в породе, одним из приводимых ниже методов.

Если в породе содержание магния невелико (каменная соль, сильвинитовая порода и т. д.), то кальций осаждают оксалатом аммония. Для осаждения кальция достаточно 10 мл насыщенного раствора оксалата аммония; от переосаждения осадка можно отказаться.

Конечное определение кальция лучше проводить весовым методом, для чего осадок, промытый холодным раствором оксалата аммония, прокаливает при высокой температуре и взвешивают образовавшуюся окись кальция. Если нет возможности обеспечить достаточно высокую температуру прокаливания, можно рекомендовать перевести кальций в сернокислую соль и взвешивать в форме CaSO_4 . Для этого фильтр с промытым осадком оксалата кальция сжигают во взвешенном фарфоровом тигле и прокаливают до полного сгорания угля. По охлаждении осадок в тигле смачивают несколькими каплями воды, прибавляют несколько капель разбавленной серной кислоты и выпаривают раствор досуха в тигле на плитке. Тигель с образовавшимся сульфатом кальция прокаливают при невысокой температуре (не выше 700°).

Переводный множитель на кальций — 0,294.

Если в породе содержание магния велико (карналлитовая, эпсомитовая порода и т. д.), то для точного определения малых количеств кальция следует рекомендовать выделение кальция в виде сульфата с дальнейшим переводом в оксалат. Для этого отобранную порцию раствора следует выпарить до объема порядка 20 мл, прибавить 5 г сульфата натрия и двойной объем спирта, понизив таким образом, растворимость сульфата кальция. После ночи стояния осадок отфильтровывают, без промывания смывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой, в тот стакан, где осаждался сульфат кальция.

В полученном таким образом солянокислом растворе кальций определяют обычным методом (см. выше).

При техническом анализе соли выделение сульфата кальция можно исключить и определение кальция производить обычным ме-

годом осаждения в форме оксалата, но при этом нужно увеличить количество осадителя (25—30 мл насыщенного раствора оксалата аммония), а осадок оксалата кальция рекомендуется пересаживать.

Выше указывалось, что при высоком содержании в породе труднорастворимых кальциевых минералов производится солянокислая вытяжка. Исследование солянокислой вытяжки приводится в параграфе «Анализ не растворимого в воде остатка» (стр. 206). Следует отметить, что найденное в солянокислой вытяжке содержание кальция может быть отнесено как к содержащемуся в породе сульфату кальция (свободному или входящему в состав сложных минералов), так и к перешедшим в солянокислый раствор компонентам породы. Подробнее об этом см. на стр. 207.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ

Весовое определение. Весовое определение магния производят из фильтрата после отделения оксалата кальция обычным методом — выделением в форме фосфорноаммониевомагниевого соли и взвешиванием после прокалывания в форме пирофосфата магния.

Переводный множитель на магний — 0,2185.

При высоком содержании магния и относительно малом содержании кальция возникают трудности, связанные с величиной навески. Для определения кальция приходится брать значительную навеску (порцию раствора), которая оказывается чрезмерно большой для определения магния. В этом случае рекомендуется фильтрат после отделения кальция, вместе с промывными водами, собирать в измерительную колбу, доливать ее до метки и отбирать для определения магния аликвотную порцию полученного раствора.

Объемное определение. Объемное определение магния при его высоком содержании производят осаждением избытком титрованного раствора щелочи и последующим титрованием избытка щелочи после отделения осадка гидроокиси магния раствором кислоты.

Аликвотную часть раствора, заключающую не более 50 мг Mg, помещают в стакан, разбавляют водой до объема порядка 50 мл, прибавляют 2—3 капли 1% спиртового раствора тимолфталена и нагревают до кипения. В горячий раствор приливают 0,1 н. раствор NaOH. После появления синей окраски прибавляют еще 4—6 мл раствора щелочи, чтобы обеспечить ее избыток, затем горячий раствор фильтруют через гофрированный фильтр и осадок промывают несколько раз горячей водой. В фильтрате избыток щелочи оттитровывают 0,1 н. раствором HCl до исчезновения синей окраски индикатора.

Содержание магния рассчитывают по формуле

$$\% \text{ Mg} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 12,18 \cdot 100}{a \frac{V_d}{V_n} 1000}$$

где V_1 — объем раствора едкого натра, мл;
 N_1 — нормальность раствора щелочи;
 V_2 — объем раствора кислоты, израсходованный на обратное титрование, мл;
 N_2 — нормальность раствора кислоты;
 a — навеска соли, г;
 V_3 — объем, в котором растворена навеска соли, мл;
 V_4 — объем аликвотной части раствора, отобранной для определения магния, мл.

Если нормальности растворов кислоты и щелочи совпадают и равны 0,1 и, то формула получает более простой вид

$$n_{\text{Mg}} = \frac{(V_1 - V_2) 0,1218}{a \frac{V_3}{V_4}}$$

Если порода наряду с высоким содержанием магния заключает много кальция (что редко встречается в соляных породах), то источником ошибки при описанном методе определения магния может явиться содержание соды в растворе едкого натра; приготовить раствор щелочи, не содержащий карбонатов, трудно. Присутствующая в растворе щелочи сода поведет к осаждению наряду с гидроксидом магния также карбоната кальция, и результаты для магния окажутся преувеличенными. Если кальция очень мало, то этой ошибкой можно пренебречь. При высоком содержании кальция рекомендуется пользоваться в качестве осадителя раствором едкого барита (стр. 153).

Упрощенный вариант объемного определения магния, основанный на тех же реакциях, отличается от описанного тем, что осаждение гидроксидов магния ведут на холоду значительным избытком титрованного раствора щелочи непосредственно в мерной колбе (или цилиндре). После осаждения гидроксидов магния колбу доливают до метки водой и содержимое тщательно взбалтывают. Затем часть раствора через сухой фильтр отфильтровывают в сухой стакан, аликвотную порцию фильтрата переносят в коническую колбу и оттитровывают избыток щелочи раствором кислоты. При расчете необходимо учитывать, что избыток щелочи определен не во всем объеме раствора, а в аликвотной порции, и число миллилитров раствора кислоты, израсходованной на обратное титрование, нужно умножить на объем колбы, в которой производилось осаждение гидроксидов магния, и разделить на число миллилитров, отобранных для титрования.

Следует помнить, что объемное определение магния методами, приведенными выше, требует отсутствия в растворе других ионов, осаждаемых щелочью, и отсутствия солей аммония.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ

Выбор метода определения калия следует согласовать с ожидаемым его содержанием и соотношением содержаний калия и натрия в анализируемой соляной породе.

Если содержание калия не очень мало (более 1%), то для его определения можно рекомендовать три метода: классический хлороплатинатный, хлоратный и диникриламиновый. Если же содержание калия мало, а натрия велико, то анализ следует вести в две ступени: первой должно явиться выделение калия из раствора в форме кобальтнитрита, второй — определение калия одним из трех указанных методов после разрушения и соответствующей обработки выделенного осадка кобальтнитрита калия. Таким образом, кобальтнитритный метод мы рекомендуем лишь для отделения калия¹ от некоторых сопутствующих ионов.

Определение калия при значительном его содержании

Хлороплатинатный метод. Метод описан в разделе «Силикаты». Поскольку конечной весовой формой по этому методу является металлическая платина, выделенная из осадка хлороплатината калия, определению не мешает присутствие в растворе ионов кальция, магния и сульфат-ионов. Непременным условием является отсутствие солей аммония.

Аликвотную часть раствора, содержащую не более 50 мг калия, выпаривают в фарфоровой чашечке до небольшого объема, прибавляют 5 мл 10% раствора H_2PtCl_6 и смесь выпаривают на кипящей водяной бане до сиропообразного состояния. По охлаждении извлекают хлороплатинат натрия спиртом (стр. 110). Отделенный осадок хлороплатината калия (который может включать и другие трудно растворимые в спирте соли, не содержащие платины) растворяют в горячей воде, платину восстанавливают муравьинонатриевой (или аммониевой) солью; по выпаривании досуха и обработке остатка соляной кислотой платину отфильтровывают, прокаливают в фарфоровом тигле и взвешивают.

Переводный множитель на калий — 0,3993.

Хлоратный метод. Метод основан на малой растворимости в спирте хлората калия и достаточно высокой растворимости в нем хлоратов натрия, магния, кальция и бария. Анализируемый раствор не должен содержать сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов, так как они мало растворимы в спирте. Метод можно рекомендовать для массовых анализов калийных солей, в особенности бедных сульфатами.

Аликвотную часть водного раствора, отвечающую навеске порядка 0,25 г, разбавляют водой, подкисляют соляной кислотой, нагревают и сульфат-ион осаждают небольшим избытком хлорида бария. После получасового стояния в тепле осадок сульфата бария отфильтровывают и промывают водой. Фильтрат выпаривают и ле-

¹ Конечное определение калия кобальтнитритным методом описано на стр. 113. При строгом соблюдении определенных условий и подборе эмпирического коэффициента метода дает более или менее удовлетворительные результаты. Однако все же должно предпочесть указанные выше три метода конечного определения как более надежные.

большой фарфоровой чашке до объема порядка 20 мл. Затем к раствору прибавляют 8 мл 20% раствора HClO_4 (уд. вес 1,125) и выпаривают смесь до появления густых белых паров. Сиропообразное содержимое чашки охлаждают и выщелачивают 96% спиртом.

Осадок хлората калия отфильтровывают через заранее высушенный при 125° и взвешенный стеклянный тигель с пористым дном № 3 или 4, промывают песком несколько раз путем декантации спиртом насыщенным хлоратом калия, потом два раза чистым спиртом. Объем фильтрата не должен превышать 60 мл. Тигель с осадком высушивают в термостате при 125° и взвешивают.

Переводный множитель на калий — 0,2822.

Дипикриламиновый метод. Метод описан в разделе «Силикаты» (стр. 112). По этому методу не требуется отделения сульфат-ионов; не мешает присутствие кальция и магния. Техника определения калия несложна и дает хорошие результаты, если содержание калия в анализируемом растворе достаточно, а натрия — мало. При неблагоприятных соотношениях калия и натрия, как было указано на стр. 198, необходимо предварительно выделить калий с помощью кобальтинитрата натрия.

Аликвотную часть раствора, заключающую не более 50—60 мг К, выпаривают до объема 15—20 мл и при помешивании обрабатывают 15 мл 0,2 н. раствора дипикриламината магния. Осадок, спустя несколько минут, фильтруют через высушенный при 100 — 105° стеклянный тигель с пористым дном № 3 или 4; приставшие к стенкам стакана частицы осадка переносят на фильтр смыванием водой, насыщенной при комнатной температуре дипикриламином калия. Осадок на фильтре несколько раз промывают насыщенным водным раствором дипикриламината калия, а под конец 2 мл чистой холодной воды и сильно отсасывают. Общий объем промывной жидкости не должен превышать 15—20 мл. Тигель с осадком высушивают при 100° до постоянного веса. Более высокая температура недопустима, так как это ведет к разложению осадка.

Переводный множитель на калий — 0,0819.

Изложенный вариант методики определения калия с помощью дипикриламината магния рекомендуется при достаточно высоких содержаниях калия, например для анализа карналитовой породы, сильвинитов и других калийных пород. Если содержание калия в породе равно 2—4%, а содержание натрия в десять и более раз выше, то надежнее вести определение калия по методике, изложенной в разделе «Силикаты». Рекомендуется объем исходного раствора упариванием доводить до 8—10 мл, прибавлять раствор дипикриламината к горячему раствору порциями по 2—8 мл и по охлаждению раствора и отстаивании осадка фильтровать через тигель с пористым дном, как изложено выше. Следует иметь в виду, что 8 мл 9% раствора дипикриламината магния (0,2 н.) достаточно для осаждения около 40 мг К.

Для экспрессного определения калия в растворах солей во ВНИИГ разработан седиментометрический метод, основанный на измерении столбика отцентрифугированного осадка дипикриламината калия в пробирке со специально градуированным капилляром [3]. Метод дает удовлетворительные результаты при строгом соблюдении прописи и при условии, что общий состав анализируемого раствора и содержание в нем калия относительно мало колеблются. Метод удобен для контроля технологического процесса калийных фабрик.

Работа с дипикриламином требует соблюдения известных мер предосторожности (стр. 65).¹ Приготовление реактива описано на стр. 63. Реактив легко регенерируется.

Определение небольших содержаний калия

Как выше указывалось, при определении небольших содержаний калия требуется сперва выделить его из раствора в форме кобальтинитрита, а затем осадок соответственно обработать и определить калий дипикриламиновым или иным методом.

В этом случае навеска соляной породы должна быть достаточно большой. Целесообразно производить определение калия из отдельной навески величиной 5—10 г. По растворении навески и отделении фильтрованием нерастворимого остатка к раствору, объем которого не должен превышать 120 мл, прибавляют при помешивании 20—25 мл раствора кобальтинитрита натрия.²

После почти стояния осадок, заключающий практически весь калий, отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают несколько раз водой, содержащей немного осадителя. Осадок после высушивания сыпают на глянцевитую бумагу (или стекло), а фильтр озоляют в фарфоровом тигле. Затем в тигель вносят основной осадок и прокалывают его при невысокой температуре (красного каления). При этом осадок разлагается. Массу в тигле выщелачивают водой, черный осадок окиси кобальта отфильтровывают через маленький фильтр и промывают горячей водой. Фильтрат подкисляют несколькими миллилитрами соляной кислоты и выпаривают в фарфоровой чашке досуха. Полученный сухой остаток смачивают соляной кислотой и выпаривание повторяют. Далее сухой остаток, представляющий собою хлорид калия с небольшой примесью хлорида натрия, растворяют в воде, и калий определяют одним из описанных выше методов.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ

В большинстве соляных пород содержание натрия велико и прямое определение его не производится. Когда содержание кальция, калия, магния, хлора и сульфат-иона определено, содержание натрия легко вычислить по разности между суммой эквивалентов

¹ Это не должно пугать аналитиков. Соблюдение мер предосторожности очень просто. Многолетняя практика позволяет утверждать, что при правильной работе пользование реактивом совершенно безопасно.

² Приготовление реактива — см. раздел «Препаративная работа», стр. 62

анионов и катионов. Полученная таким расчетом цифра оказывается близкой к истинному содержанию натрия, если в определении анионов и катионов не было допущено грубой ошибки.

Если все же необходимо произвести прямое определение натрия, то это можно выполнить осаждением натрия в форме натрий-цинк-урилатацетата так, как описано в разделах «Силикаты» и «Анализ природных вод».

Другой возможный путь — полупрямое определение натрия. Оно заключается в отделении кальция и магния с помощью спиртового аммиачного раствора карбоната аммония, удалении солей аммония, выпаривании раствора с серной кислотой досуха и взвешивании суммы сульфатов калия и натрия. Отдельно определяется содержание калия.

Вычтя из суммарного веса сульфатов рассчитанный вес сульфата калия, получают вес сульфата натрия.

в. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОР-ИОНА

Определение хлор-иона производят методами объемного анализа. Для выборочного контроля результатов массовых определений объемным методом, а также при выполнении особо точных анализов соляных минералов предпочтителен весовой метод определения хлор-иона.

Следует учитывать, что все аргентометрические методы — объемные и весовой — дают содержание суммы хлор-, бром- и иод-ионов. Содержание бром-иона в солях обычно в сотни раз меньше содержания хлор-иона, а иод-ион встречается очень редко и в ничтожных количествах. Поэтому ошибка, связанная с игнорированием присутствия «тяжелых галогенов», обычно очень мала. В тех случаях когда содержание бром-иона не очень мало (что устанавливается анализом отдельной навески), в цифру содержания хлор-иона следует внести поправку.

Объемное определение. Объемное определение хлор-иона производят из аликвотной части основного водного раствора, который должен содержать 10—60 мг хлор-иона.

В большинстве случаев реакция анализируемого водного раствора близка к нейтральной. Если анализируемая порода включает соду или другие щелочные соли, то исследуемый раствор необходимо нейтрализовать азотной кислотой, свободной от ионов хлора.

Хлор-ион титруют 0,1 н. раствором AgNO_3 ; для установления эквивалентной точки можно пользоваться в качестве индикатора или хроматом калия или раствором флюоресцеина. В первом случае к титруемому раствору прибавляют 5 капель 10% раствора K_2CrO_4 , а титрование ведут при энергичном перемешивании до появления оранжево-бурой окраски хромата серебра. Во втором случае к отмеренной порции раствора прибавляют 5—10 капель 0,1% раствора флюоресцеина в 70% спирте и титрование нитратом серебра

ведут при непрерывном взбалтывании раствора до появления красной окраски на поверхности осадка хлорида серебра.¹

Оба метода равноценны и дают хорошие результаты.

Содержание хлор-иона рассчитывают по формуле

$$\% \text{ Cl} = \frac{VN \cdot 35,46}{a \cdot 10},$$

где V — объем раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование, мл;
 N — нормальность его;
 a — навеска соли, заключающаяся в отобранной аликвотной части, г.

Весовое определение. Весовое определение хлор-иона производят в аликвотной части исходного анализируемого раствора, заключающей не более 100 мг хлор-иона. К раствору, объем которого доводят водой до 200 мл, прибавляют 2 мл HNO_3 (свободной от хлор-иона) и при 70—80° помешногу приливают к нему 2—3% раствор AgNO_3 при непрерывном перемешивании. Когда осадок начнет собираться в хлопья, прибавление осадителя прекращают и дают осадку отстояться, затем добавляют еще немного раствора нитрата серебра, чтобы убедиться в полноте осаждения хлор-иона. После 2 час. стояния (можно и больше) осадок отфильтровывают через заранее подготовленный, высушенный и взвешенный тигель с пористым дном № 3 или 4. Осадок промывают холодной водой, подкисленной азотной кислотой, под конец — чистой водой. Тигель с осадком высушивают в термостате при 130° до постоянного веса.

Переводный множитель на хлор — 0,2474.

Чтобы предохранить раствор от попадания в него хлор-иона из воздуха (паров соляной кислоты, хлорида аммония и т. д.), удобно помещать стакан с осаждаемым хлоридом серебра в кристаллизатор с водой и покрывать его перенеснутым стаканом, создавая таким образом водяной затвор.

Если нет тиглей с пористым дном, можно отфильтровать осадок хлорида серебра через бумажный фильтр, высушить его после промывания осадка, ссыпать осадок на глянцевитую бумагу (или стекло), а фильтр озолить на взвешенном фарфоровом тигле. Зола в тигле следует смочить каплей азотной кислоты и через несколько минут прибавить несколько капель соляной кислоты, после чего осторожно выпарить досуха, внести в тигель основную массу осадка и нагреть тигель на слабом огне до начала плавления осадка.

При отсутствии нитрата серебра можно вести определение хлор-иона титрованием его нитратом ртути, как описано на стр. 989.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА

Содержание сульфат-иона в породе может быть и очень небольшим (каменная соль, сильвиниты и т. д.) и значительным. При малом содержании сульфат-иона его определяют обычным весовым методом — осаждением и взвешиванием сульфата бария. При высоком содержании сульфатов с весовым методом может конкурировать

¹ Осадок светочувствителен. Титрование не следует вести на ярком свете. Красная окраска на поверхности осадка связана с его перезарядкой в момент эквивалентной точки, адсорбцией ионов серебра поверхностью осадка (вместо ионов хлора) и образованием на поверхности красного флуоресцентного серебра.

вать объемный, более простой и отнимающий меньше времени. Однако в качестве контрольного метода все же должен быть принят весовой метод.

Весовое определение. Навеску породы (аликвотная часть основного водного раствора) рассчитывают таким образом, чтобы общее содержание сульфат-иона в анализируемом растворе не превышало 100 мг. Раствор разбавляют водой так, чтобы каждые 100 мл анализируемого раствора заключали не более 30 мг SO_4^{2-} . Рекомендуется в случае высокого содержания сульфат-иона сперва сделать ориентировочное его определение с тем, чтобы для последующего точного анализа можно было рассчитать оптимальное разбавление. Анализируемый раствор подкисляют соляной кислотой (1 мл конц. HCl на каждые 100 мл раствора) и нагревают до кипения. Одновременно в другой стакан помещают 10% раствор BaCl_2 в количестве, рассчитанном на небольшой (7—8 мл) избыток его, разбавляют водой до 100 мл и нагревают до кипения. Далее горячий раствор хлорида бария вливают струйкой в горячий анализируемый раствор. Смеси дают некоторое время постоять на горячей бане (плитке). При высоком содержании сульфата достаточно часа стояния, а при малом содержании сульфата лучше оставить раствор на горячей бане на несколько часов. Осадок отфильтровывают и промывают водой до исчезновения реакции на хлор-ион. Фильтр высушивают, озоляют во взвешенном фарфоровом тигле, осадок прокалывают до постоянного веса при относительно невысокой температуре — в муфельной печи или на горелке.

Можно ограничиться высушиванием осадка, отфильтрованного через высушенный и взвешенный тигель с пористым дном № 4.

Объемное определение. Из объемных методов определения сульфат-иона рекомендуется метод осаждения его избытком титрованного раствора хлорида бария и обратное титрование избытка бария раствором хромата калия с розоловой кислотой в качестве индикатора.

К части раствора, содержащей не более 100 мг SO_4^{2-} , разбавленного водой до 100 мл и нагретого до кипения, прибавляют при помешивании 25 мл 0,1 н. раствора BaCl_2 . Далее в горячий раствор вводят 5—6 капель 1% спиртового раствора розоловой кислоты и раствор титруют, при непрерывном взбалтывании, 0,1 н. раствором K_2CrO_4 до перехода желтой окраски в красную.

Содержание сульфат-иона рассчитывают по формуле

$$\text{мг } \text{SO}_4^{2-} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) \cdot 48}{a \cdot 10}$$

где V_1 — объем раствора хлорида бария, мл;

N_1 — нормальность раствора хлорида бария;

V_2 — объем раствора хромата калия, израсходованный на обратное титрование, мл;

N_2 — нормальность раствора хромата калия;

a — навеска соли, которой отвечает взятая для анализа аликвотная часть раствора, г.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА

Определение нитрат-иона входит в состав основного анализа в тех относительно редких случаях, когда анализируемая соль является природной салинитрой.

Объемный метод определения нитрат-иона основан на восстановлении его в щелочном растворе сплавом Дебарда (50% Cu, 45% Al и 5% Zn) до аммиака и отгонкой последнего в титрованный раствор серной кислоты. Избыток кислоты титруется щелочью. Метод изложен на стр. 1007.

При определении нитрата в солях в дистилляционную колбу помещают аликвотную часть раствора анализируемой соли, содержащую не более 125 мг NO_3^- (что отвечает приблизительно 175 мг NaNO_3), а в приемную колбу вливают 25 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 (можно пользоваться и соляной кислотой).

Весовое определение нитрат-иона осаждением его «нитроном» и газообъемное — восстановлением ртутью в сернистом растворе до окиси азота и последующим измерением объема образующегося газа — не описываются как не имеющие преимуществ по сравнению с объемным методом.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТ- И БИКАРБОНАТ-ИОНОВ

В ископаемых солях и в большей части озерных солей карбонаты представлены солями кальция и магния — кальцитом, доломитом, гидромагнезитом; содержание их обычно мало. В ходе анализа они попадают в не растворимый в воде остаток. Лишь в особых случаях содержание карбонатов определяется из особой навески не растворимого в воде остатка (стр. 206).

Соляные отложения относительно мало распространенных содовых озер включают ряд минералов-карбонатов натрия (табл. I, стр. 190). В этих случаях содержание CO_3^{2-} и HCO_3^- высоко и они переходят в водную вытяжку. Из аликвотных частей водной вытяжки определяют карбонат- и бикарбонат-ионы объемным методом, изложенным на стр. 974.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ

Вода может входить в состав соляной породы в форме гидратскопической воды, в форме кристаллизационной воды (если среди соляных минералов, образующих породу, имеются кристаллогидраты), в виде мельчайших включений рассола и в виде воды силикатов нерастворимого остатка.

Среди наиболее распространенных соляных минералов с большим содержанием кристаллизационной воды отметим мирабилит (55,9% воды) и карналлит (38,9% воды). В зависимости от упругости пара кристаллизационной воды такие минералы склонны или

к потере воды (мирабилит) или к расплыванию (карналлит). В последнем случае может оказаться значительным содержание гигроскопической воды.

Обычный метод определения содержания воды — косвенный: за содержание воды принимается потеря в весе навески при нагревании ее. При этом раздельное определение различных форм воды в большинстве случаев затруднено, так как часто невозможно найти условия, при которых удалялась бы лишь определенная форма воды. Иногда обезвоживание навески нагреванием осложняется вторичными процессами. Так, при нагревании карналлитовой породы хлорид магния, входящий в состав карналлита, гидролизуются частично по реакции



и обезвоживание сопровождается потерей части связанного хлора. Микровключенный рассол при нагревании соли вызывает растрескивание кристаллов, что может привести к частичной механической потере навески. Наконец, следует иметь в виду, что некоторые соляные минералы (хлориды) летучи при высокой температуре. Прокаливание хлорида натрия (галита) выше 800° может привести к полному его улетучиванию. Легко разлагаются при нагревании также бикарбонаты и нитраты.

Указанные выше обстоятельства должны быть учтены при выборе условий проведения анализа.

Для определения содержания воды в каменной соли, сильвините и прочих породах, не содержащих минералов-кристаллогидратов, навеску соли, помещенную во взвешенный бюкс, высушивают в термостате при 100—105° и таким образом устанавливают содержание гигроскопической воды. Другую навеску (порядка 1 г) помещают во взвешенный фарфоровый тигель и прокаливают при температуре 500—600°. Нагревание следует усиливать постепенно, начав его на плитке, на которую ставится закрытый крышкой тигель. Из найденной потери при прокаливании вычитают процент гигроскопической воды. Чаше, однако, ограничиваются определением только суммарной воды путем прокаливания навески.

В породах, заключающих минералы-кристаллогидраты, не гидролизующиеся и не разлагающиеся при нагревании (не считая потери воды), например в мирабилите, воду определяют прокаливанием навески, которое необходимо начинать осторожно, постепенно повышая температуру. Сульфаты щелочных металлов можно прокаливать и при высокой температуре (до 1000°), хотя необходимости в таком высоком нагревании нет. Сульфаты магния и кальция не следует прокаливать при очень высоких температурах.

Для определения воды в карналлитовой, бишофитовой и подобных породах без потери хлора навеску соли 0,5—1 г помещают во взвешенный фарфоровый тигель, смешивают с примерно 5-кратным количеством свежeproкаленной окиси свинца и покрывают не

очень толстым слоем окиси свинца. Тигель со смесью снова взвешивают и прокалывают при очень постепенном повышении температуры до легкого покраснения дна. Разница в весе равна весу воды. Окись свинца прибавляют для связывания хлористого водорода, освобождающегося вследствие гидролиза соли. Содержание гидроскопической воды рассчитывают по избытку ее против количества связываемого магнем в данном соединении.

Следует учитывать, что при прокаливании соляной породы происходят изменения в составе ее не растворимого в воде остатка: частично разрушаются карбонаты, особенно магния, сгорает сера пирита, силикаты теряют воду и т. д. Если содержание нерастворимого остатка велико или значительно, то расчет содержания воды в породе делается условным.

Прямое определение воды (и углерода, если соль содержит примеси органических остатков) можно произвести методом, указанным на стр. 41.

II. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанными выше определениями заканчивают обычный «полный анализ» соляной породы. Он включает определения главных компонентов водорастворимых соляных минералов: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} (в специальных случаях CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^-), определения содержания воды и суммы не растворимых в воде компонентов — нерастворимого остатка. Результаты анализа выражают в процентах соответствующих ионов.

Расчет минералогического состава породы (иногда называемого солевым составом) дает близкие к истинным результаты только для пород простого состава. Если соляная порода заключает ряд минералов сложного состава, двойных и тройных солей, расчет делается условным. В таких случаях необходимо специальное минералогическое (микроскопическое) исследование породы, устанавливающее примерное соотношение отдельных минералов. Сопоставление данных такого исследования с результатами анализа позволяет с достаточной степенью точности установить минеральный состав породы.

Надежных методов химического (фазового) анализа соляных пород еще нет.

IV. АНАЛИЗ НЕ РАСТВОРИМОГО В ВОДЕ ОСТАТКА

Содержание нерастворимого остатка чаще всего не превышает 1%, но в отдельных случаях возрастает до нескольких процентов и даже десятков процентов.

Для анализа нерастворимого остатка желательно иметь его в количестве 1,5—2 г, поэтому первой стадией анализа является растворение достаточно большой навески породы, величина которой

согласуется с содержанием в ней нерастворимых компонентов. Нерастворимый в воде остаток отфильтровывают и тщательно промывают водой на воронке Бюхнера или воронке со слоем стеклянной ваты. Вода, служащая для растворения породы, должна быть освобождена от углекислого газа кипячением, чтобы предупредить растворение карбонатов. Промытый осадок высушивают в термостате при 100° и переносят в бюкс.

При высоком содержании в породе труднорастворимых сульфатно-кальциевых минералов может оказаться, что они не полностью растворены и в некоторой части остались в нерастворимом остатке. Это обстоятельство следует учитывать при расшифровке данных анализа.

Общий анализ нерастворимого остатка ведется по методике, принятой для анализа силикатов, с определением из отдельных навесок угольной кислоты, сульфатной и сульфидной серы, потерь при прокаливании.

Однако с точки зрения полноты выяснения минерального состава нерастворимого остатка лучше отказаться от общего анализа, а подвергнуть навеску нерастворимого остатка обработке соляной кислотой и вести дальше анализ полученной солянокислой вытяжки и общий анализ не растворимого в кислоте силикатного остатка.

При обработке нерастворимого остатка соляной кислотой в раствор переходят (при наличии в составе остатка) недоотмытые сульфатно-кальциевые минералы, карбонаты кальция и магния, свободные окислы железа — водные и безводные, фосфаты кальция, и в некоторой степени окажутся нарушенными кислотой силикаты.

Для приготовления солянокислой вытяжки навеску высушенного сухого остатка порядка 1—2 г обрабатывают при периодическом перемешивании 100—150 мл 5% (по весу) раствора HCl при 70 — 80° в течение часа. Нерастворимый остаток отфильтровывают через беззольный фильтр и промывают сперва водой, легко подкисленной соляной кислотой, а потом горячей водой. Промытый осадок высушивают, озоляют на взвешенном платиновом тигле и прокаливают до постоянного веса. Солянокислый раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, по охлаждению раствора колбу доливают до метки водой и раствор тщательно перемешивают.

Выбор указанных условий обработки (концентрация кислоты, температуры, продолжительности обработки) обусловлен необходимостью растворить полностью перечисленные выше компоненты и вместе с тем по возможности меньше разрушить силикатные минералы.

В аликвотных частях солянокислого раствора определяют компоненты, перешедшие в раствор при обработке кислотой. Первая порция в 100—200 мл служит для определения количества перешедшей в раствор кремневой кислоты, алюминия, железа, кальция и

магния. Кремневую кислоту выделяют обычным методом выпаривания и дегидратации. Следует учитывать, что найденное содержание ее отражает лишь степень легкости, с какой силикаты поддаются действию кислоты, и самостоятельного значения не имеет. Прочие названные определения из первой порции раствора ведут обычными методами. Вторая порция раствора служит для определения сульфат-иона, третья — для определения фосфат-иона. Для определения фосфат-иона в анализируемый раствор вводят соль трехвалентного железа (например железоаммонийные квасцы) в количестве, отвечающем $0,1 \text{ г Fe}_2\text{O}_3$, и обрабатывают аммиаком. Осаждаемая гидроокись железа полностью захватывает фосфат-ион. Осадок отфильтровывают, промывают водой, растворяют в азотной кислоте и далее фосфат-ион осаждают обычным методом (стр. 325).

Из отдельных навесок высушенного не растворимого в воде остатка определяют содержание двуокиси углерода, а также потерю при прокаливании.

Для определения сульфидной серы, принадлежащей не разлагаемым кислотой сульфидам, навеску не растворимого в воде остатка обрабатывают 5% раствором HCl , содержащим гидроксил-амин.¹ Нерастворимый остаток отфильтровывают, смывают в стакан и обрабатывают парской водкой для окисления сульфидов. Раствор выпаривают досуха, обрабатывают небольшим количеством соляной кислоты и вновь выпаривают для удаления нитрат-иона. Сухую массу смачивают соляной кислотой, обрабатывают водой, отфильтровывают нерастворившийся остаток и в полученном солянокислом растворе обычным методом осаждают сульфат бария.

Прокаленный в платиновом тигле не растворимый в кислоте остаток заключают в основном силикаты и кварц. Если необходим полный анализ, не растворимый в кислоте остаток анализируют как силикат: отбирают навески для определения щелочных металлов и для общего анализа.

Щелочные металлы в нерастворимом остатке могут находиться практически только в форме содержащих калий или натрий силикатов. Исключением является случай, когда порода богата полигалитом и он не полностью выщелочен водой при подготовке не растворимого в воде остатка.

Результаты анализа не растворимого в воде остатка выражают в окислах. Процентное содержание рассчитывают по отношению к нерастворимому остатку, а не к навеске. Расчет минерального состава породы аналогичен приведенному на стр. 174.

¹ Назначение гидроксил-амин — предотвратить окисление сульфидной серы солью окиси железа, образующейся в том случае, если в навеске наряду с сульфидами имеется окисное железо.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОМПОНЕНТОВ¹

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМ-ИОНА

Содержание бром-иона обычно очень мало в натриевых солях, значительно выше в калиевых солях (сотые доли процента) и наиболее высоко в магниевых солях, особенно в карналлитовых породах (0,1—0,3%).

Для определения бром-иона в каменной соли и в других породах с очень малым его содержанием следует рекомендовать колориметрические методы, описанные в разделе «Анализ природных вод и рассолов».

Для пород с более высоким содержанием бром-иона рекомендуются два метода: 1) окисление бром-иона в бромат-ион гипохлоритом натрия с последующим иодометрическим определением бромата; 2) отгонка брома и последующее определение его в дистиллате нитрованием нитратом серебра с установлением эквивалентной точки потенциометрическим методом.

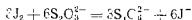
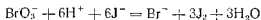
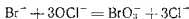
Иодометрический метод

Навеску соляной породы (3—10 г) растворяют в воде и к раствору, не отфильтровывая нерастворимого остатка (если его не много), прибавляют 1 г твердого однозамещенного фосфата натрия и твердого хлорида натрия в количестве, достаточном для того, чтобы раствор был близок к насыщению солью.² Затем прибавляют 3—10 мл 1 н. щелочного раствора гипохлорита, перемешивают и нагревают на песчаной бане или плитке почти до кипения. К горячему раствору прибавляют несколько миллилитров 20% раствора муравьинокислого натрия и продолжают нагревание еще в течение 5 мин. После остывания к раствору прибавляют 1 г KI. Раствор должен при этом остаться бесцветным, что указывает на полное разрушение ранее прибавленного гипохлорита. Затем к раствору прибавляют 25 мл H_2SO_4 (1:5) и 0,5—1 мл 1% раствора $(NH_4)_2MoO_4$ (катализатор). Выделившийся иод титруется 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$.

¹ Микрокомпонентами принято называть компоненты, содержание которых ниже 0,01%. В данном случае мы применяем этот термин и для тех второстепенных в количественном отношении компонентов, содержание которых иногда выходит за рамки тысячных долей процента (например брома, содержание которого иногда выражается десятками долями процента).

² Фосфат натрия и хлорид натрия не должны содержать бромид-иона. Очистка хлорида натрия от бромид-иона достигается обработкой насыщенного раствора соли хлорной водой, последующим кипячением и перекристаллизацией.

Расчет вытекает из следующих уравнений:



Одному иону брома отвечают шесть молекул тиосульфата натрия; 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ отвечает 0,001332 г бромид-иона.

Параллельно проводят холостой опыт с дистиллированной водой, насыщенной хлоридом натрия, к которой добавлены все реагенты в тех же количествах, что и при анализе. Объем раствора тиосульфата, затрачиваемый при холстом опыте, должен быть вычтен из объема тиосульфата, затраченного при основном определении.

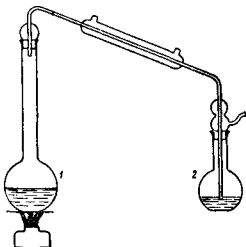
Приготовление раствора гипохлорита натрия — см. «Препаративная работа» (стр. 71).

Потенциометрический метод

Электрометрическое титрование бром-иона раствором нитрата серебра удается лишь при относительно невысоком соотношении содержаний хлор- и бром-ионов. В соляных породах это соотношение всегда очень велико (выше 250) и тем больше, чем ниже содержание брома. Поэтому требуется предварительно обогащать навеску бромом.

Обогащение можно провести различными путями. Мы рекомендуем отгонку брома как наиболее простой метод и, кроме того, описываем более сложный метод фракционного осаждения, дающий также хорошие результаты.

Для отгонки брома употребляют прибор, состоящий из дистилляционной круглодонной колбы, холодильника и приемника, соединенных пришлифованными пробками (см. рисунок). В дистилляционную колбу 1 емкостью



Прибор для отгонки брома

500 мл помещают навеску породы 3—10 г, растворенную в 100 мл воды; раствор подкисляют 1 мл конц. HCl . В приемную колбу 2 вливают 15 мл 5% раствора NaOH и 1 мл 30% раствора H_2O_2 . Раствор разбавляют до объема около 50 мл. Затем в дистилляционную колбу прибавляют по каплям свежеприготовленную хлорную воду до тех

пор, пока окраска брома не сменится светлой зеленовато-желтой окраской хлористого брома. Далее раствор кипятят до полного его обесцвечивания, поступающего обычно через 10—15 мин. По охлаждении дистилляционной колбы испытывают полноту отгонки путем прибавления нескольких капель хлорной воды: раствор должен остаться бесцветным. Если раствор окрасился, отгонку повторяют. Раствор из приемной колбы переносят в стакан, колбу и холодильник омывают водой, которую присоединяют к основному раствору. Далее раствор кипятят до разрушения перекиси водорода. По остывании к раствору прибавляют азотную кислоту до слабокислой реакции и 1—2 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

В подготовленном таким образом растворе бром-ион титруют потенциометрически 0,1 н. раствором AgNO_3 , как описано на стр. 998.

Обогащение путем *фракционного осаждения* [7] выполняют следующим образом. Навеску 20—25 г соли растворяют в воде и в растворе при нагревании осаждают (без отделения нерастворимого остатка) матный и кальций небольшим количеством концентрированного раствора карбоната натрия. Осадок отфильтровывают и несколько раз промывают водой. Фильтрат выпаривают до концентрации насыщенного соляного раствора. По охлаждении раствор при непрерывном перемешивании обрабатывают тройным объемом спирта и оставляют стоять на несколько часов, время от времени перемешивая. Выпавший осадок хлоридов натрия и калия отфильтровывают и несколько раз промывают 75% спиртом. Объединенный спиртовый фильтрат выпаривают при температуре ниже температуры кипения спирта. Повторного отсаживания, часто рекомендуемого, делать не следует: если при однократном высаливании, как показали наши опыты, потеря брома практически не происходит, то с каждым повторным высаливанием она значительно возрастает. По удалении спирта к раствору прибавляют несколько капель азотной кислоты для нейтрализации соды, раствор помещают в большой стакан и разбавляют водой до 150—200 мл. Стакан защищают от света черной бумагой и в раствор при непрерывном перемешивании (желательно автоматическая мешалка) приливают по каплям в течение 20—40 мин. 200 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 . После ночи стояния осадок отфильтровывают через пористый фильтр-гель, дно которого покрывают кружочком фильтровальной бумаги для облегчения последующего переноса осадка, и промывают сперва водой, подкисленной азотной кислотой, потом чистой водой. Далее осадок переносят в небольшой стакан или коническую колбу, прибавляют немного воды, подкисленной серной кислотой, и мелкие кусочки металлического цинка. Раствор нагревают на покрытой асбестом плитке до полного восстановления хлорида серебра. Выделившееся серебро отфильтровывают и к фильтрату прибавляют (в небольшом стакане) 20 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 . Осаждение ведут в тех же условиях, какие описаны для первого осаждения. Полученный второй осадок, уже небольшой, включающий практически весь бром, отфильтровывают, промывают, переносят в колбочку и восстанавливают таким же образом, как выше было описано. Полученный раствор считается подготовленным для последующего электрометрического титрования, выполнение которого приведено выше.

Восстановление цинком можно заменить восстановлением сернистым газом или азидом в щелочном растворе.

Содержание брома можно определять методами, описанными в разделе «Анализ природных вод». В природных соляных отложениях содержание брома обычно очень мало.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА

Содержание фтора в морской воде принимается равным 1 мг на 1 л. В составе водорастворимых соляных минералов фтор, повидному, не встречается. Однако в составе нерастворимого остатка соляных пород присутствие фтора в форме труднорастворимого фторида кальция весьма вероятно, хотя и мало изучено.

Фтор в водорастворимой части соляных пород может определяться так, как описано для природных вод (стр. 1003), а в нерастворимом остатке — как описано в разделе «Фтор и фториды».

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Рубидий и цезий в весьма малых количествах могут присутствовать в калийных солях и в особенности в карналлитовой породе. Содержание рубидия в карналлите обычно менее 0,01%, а цезия — в десятки раз меньше.

Такое малое содержание «тяжелых» щелочных металлов наряду с относительно очень высоким содержанием калия делает аналитическое определение рубидия и тем более цезия исключительно трудным. В связи с этим особенное значение приобретает спектральный метод определения рубидия и цезия, который и должен считаться основным методом определения этих элементов.

Для аналитического определения рубидия в карналлитовой породе нами¹ был разработан метод, примененный для определения его в калийных солях Верхнекамского месторождения [4]. Метод заключается в цикле операций, имеющих задачей аналитическое обогащение раствора рубидием с последующим его определением в виде хлоростанната.

Навеску карналлитовой породы 100 г растворяют в горячей воде. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают несколько раз водой. Фильтрат и промывные воды выпаривают до концентрации насыщенного раствора. К охлажденному насыщенному раствору прибавляют при помешивании двойной объем спирта (фильтрат 1). После нескольких часов стояния осадок отфильтровывают, промывают два раза водно-спиртовым (1:2) раствором и растворяют в возможно малом объеме воды. Полученный раствор (фильтрат 2) вновь выпаривают до состояния насыщения, охлаждают, обрабатывают двойным объемом спирта и после стояния осадок отфильтровывают.

Таким образом отделяется значительная часть натрия и некоторая часть калия. Иногда рекомендуется многократное последовательное высаливание рубидия и цезия из все уменьшающихся объемов раствора. Мы убедились, что такой путь ведет к потере большей части рубидия, сокращающегося с калием. Поэтому мы ограничиваемся одной операцией высаливания и при этом рекомендуем «пересаживание» выделенного осадка хлоридов, практически исключаящее потерю рубидия.

Дальнейшая схема обогащения построена на принципе фракционного осаждения (или «недостаточного осаждения») рубидия с частью калия с помощью сперва кобальтинитрита, а далее хлороплатинатов.

Сослеченные фильтраты (1 и 2) после высаливания выпаривают до удаления спирта и до минимального объема. Далее к холодному раствору прибавляют по каплям, при непрерывном перемешивании (лучше — автоматическом), 80 мл раствора $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$. После ночи стояния осадок отфильтровывают, промывают 1% раствором NaCl . Фильтр с осадком высушивают, осадок ссыпают на бумагу, а фильтр озоляют в платиновом тигле. Затем в платиновой

¹ Совместно с А. Н. Федоровой

тигель вносят основной осадок и прокаливают при относительно невысокой температуре, для чего платиновый тигель рекомендуется поместить с помощью асбестового кольца в фарфоровый тигель и нагревать последний. Разложившуюся массу выщелачивают водой и водный раствор с осадком окиси кобальта выпаривают в фарфоровой чашке досуха. Сухой остаток выщелачивают водой, а окиси кобальта отфильтровывают через небольшой фильтр и промывают горячей водой. Фильтрат, содержащий весь рубидий, часть калия и немного натрия, выпаривают с соляной кислотой досуха. Остаток солей растворяют в возможно малом количестве воды и к полученному раствору прибавляют при непрерывном перемешивании малыми порциями 20—25 мл 3% раствора H_2PtCl_6 . Раствор (с осадком) выпаривают до небольшого объема и оставляют стоять на ночь. Далее осадок хлороплатинатов (осадок 1) отфильтровывают через маленький фильтр и промывают 2—3 раза малыми порциями холодной воды. Осадок 1 затем растворяют в горячей воде и платину восстанавливают муравьиноаммонийной солью. Раствор выпаривают досуха (в фарфоровой чашке), слабо прокаливают для удаления аммонийной соли, а остаток после прокаливания смачивают соляной кислотой и выщелачивают водой. Выделившуюся платину отфильтровывают.

Водный фильтрат выпаривают до объема 3—4 мл и прибавляют к нему по каплям, при перемешивании, 5—6 мл 3% раствора H_2PtCl_6 . Операцию проводят в маленьком стакане. После стояния осадок (осадок 2) отфильтровывают, промывают 2 раза малыми порциями холодной воды, растворяют в горячей воде, и платина отделяется так, как описано выше. Остаток хлоридов, получающийся в результате описанных операций, имеет вес приблизительно 0,06 г. Он составляет практически весь рубидий; остальную его массу составляет хлорид калия.

Далее следует ряд микроопераций, имеющих задачей дальнейшее отделение рубидия от калия. Успех их обеспечен лишь при соблюдении указанных микро-масштабов.

Осадок растворяют в 0,5 мл (10 капель) воды, к раствору прибавляют 4,5 мл смеси спирта с концентрированной соляной кислотой в отношении 2:1. После стояния первый осадок хлорида калия отфильтровывают через микро-фильтр (бумажный) и промывают спиртом. Фильтрат выпаривают в платиновой чашечке досуха и осторожно прокаливают на очень слабом огне, если есть признаки осмоления спирта. Затем остаток растворяют в воде и в случае необходимости фильтруют. Осадок хлорида калия растворяют в 0,3 мл воды и вновь обрабатывают 2,7 мл спиртово-солянокислой смеси.¹ Второй осадок хлорида калия отфильтровывают и отбрасывают. Фильтрат выпаривают досуха, слегка прокаливают, растворяют в воде и присоединяют к предыдущему фильтрату. Соединенный раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 0,8 мл воды и к нему прибавляют 7,2 мл спиртово-солянокислой смеси. После стояния выпавший третий осадок KCl отфильтровывают, промывают 2—3 раза малыми порциями спирта и отбрасывают, а раствор выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в 0,8 мл воды и повторяют описанную выше операцию отсаливания. Если после ночи стояния осадок не выделится, то раствор нагревают до кипения и к нему прибавляют 0,3—0,4 мл 40% спиртового раствора SnCl_4 . Раствору дают стоять в течение ночи. При этом выпадают кристаллики белого осадка хлоростанната рубидия (Rb_2SnCl_6). Осадок отфильтровывают через очень маленький пористый фильтр (если его нет — через маленький бумажный фильтр, предварительно промытый кислотой, водой и взвешенный после высушивания). Осадок высушивают в термостате при 120° и взвешивают.

Переводный множитель на RbCl — 0,48.

Схема этого сложного метода обогащения и определения дана в табл. 2 (см. вклейку в конце книги). Метод кропотлив, отнимает более двух недель работы, но при правильном выполнении дает хорошие результаты.

В табл. 3 приводятся данные, полученные нами при анализе искусственных смесей солей магния и щелочных металлов, по составу близких к карналитовой породе.

Необходимо иметь стаканчики емкостью в 10 мл.

ТАБЛИЦА 3

Опыты на искусственных смесях солей натрия
и щелочных металлов

Натрий, г				Натрий, г
KCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	NaCl	RbCl	RbCl
20	70	10	0,0060	0,0056
20	70	10	0,0070	0,0065
20	70	10	0,0100	0,0093
50	70	50	0,0010	0,0011

Для определения цезия, ввиду крайне малого содержания его в соляных породах, одна ли пригоден какой-либо иной метод, кроме спектрографического.

Метод обогащения, рекомендуемый для открытия рубидия, может оказаться полезным и для подготовки раствора к спектрографическому определению цезия, так как последний будет находиться в осадках вместе с рубидием. Имея в виду весьма малое содержание цезия в породе, следует для обогащения увеличить исходную навеску последней вдвое и ввести еще одно (второе) кобальтинитритное выделение, извая для первого обогащения 200 мл раствора кобальтинитрита натрия, а для второго сохранения 80 мл. Осадок $(Rb, Cs)_2SnCl_6$ надо растворить в воде, подкисленной соляной кислотой, освободить от олова, осадив его сероводородом, и получить сумму хлоридов рубидия и цезия.

Обычный метод осаждения цезия из сильно солянокислого раствора хлористой сурьмой с дальнейшим удалением сурьмы в форме сульфида и переводом цезия в весовую форму хлорида или сульфата пригоден лишь при относительно большом содержании цезия.¹ Для анализа солевых пород этот метод, повидному, не представляет интереса.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ

Водорастворимые соляные минералы если и содержат в отдельных случаях литий, то в весьма малых количествах, трудно определяемых. Наиболее пригодным методом определения лития является, как и для рубидия и цезия, спектрографический метод.

Следует иметь в виду, что литий может оказаться приуроченным и к не растворимому в воде остатку, поскольку он склонен адсорбироваться илестыми осадками. Поэтому некая его надо не только в водном растворе, но и в солянокислом.

Небольшие количества лития можно определить полярографически, но при обязательном условии предварительного отделения его от натрия и калия (хотя бы и не совсем полного).

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА

Бор может в небольшом количестве содержаться в водорастворимой части, но более вероятно нахождение его в нерастворимом в воде остатке.

В зависимости от концентрации бор определяется колориметрическим или объемным путем. Методы определения описаны в разделе «Бор и бораты».

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Природная соляная порода, особенно генетически связанная с морской водой, заключает в малых и весьма малых количествах множество разнообразных элементов. Частично они входят в состав водорастворимых соляных минералов, частично — в состав не растворимого в воде остатка.

Исследованиями показано [6], что в калийных остатках можно найти медь, свинец, цинк, никель, марганец, мышьяк, не говоря уже о железе, которое в водорастворимой части породы встречается в малом количестве в форме солей закиси, а в нерастворимом остатке является обязательным составляющим. Этим списком не исчерпывается разнообразие состава микрокомпонентов соли.

Определение этих микрокомпонентов является в значительной мере исследовательской работой, выходя за рамки рядового анализа. Трудность анализа заключается в малом содержании этих элементов в породе (доли миллиграмма на килограмм соли). На стр. 938 и 942 указана методика определения микрокомпонентов тяжелых металлов.

При анализе соляных пород следует исходить из большой навески и проводить предварительное «аналитическое обогащение» — приготовить «аналитический концентрат». Мы применяли навески до 20 кг и пользовались для приготовления концентрата ртутью, сульфид которой являлся коллектором для ряда тяжелых металлов. Однако этим методом не вполне удастся выделить интересующие нас элементы из богатого солью раствора.

Весьма перспективным путем является экстрагирование тяжелых металлов в форме дитизонатов. Вопрос этот заслуживает дополнительного исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калмыкова Е. Н. Зав. лаб., № 4, 397 (1954).
 2. Кашинский П. А., Славский Н. М. Методы химического анализа соленой воды и озерной грязи. ОНТИ, 1931.
 3. Методы анализа рассолов и солей. Труды ВНИИГ, XXII (1950).
 4. Морачевский Ю. В. Акцессорные элементы и нерастворимые остатки соликамских карналлитов. В сб. «Соликамские карналлиты», 1936.
 5. Морачевский Ю. В., Башун З. С. Зав. лаб., № 10, 1201 (1952).
 6. Морачевский Ю. В. и др. Очерки геохимии Верхнекамских соляных отложений. Труды ВНИИГ, XVII (1940).
 7. Морачевский Ю. В., Федорова А. Н. Электрометрическое определение малых количеств брома в природных солях и рассолах с высоким содержанием хлора. Труды I Совещания химиков ГГРУ. Госгеолиздат, 1931.
 8. Сагайдачный А. Ф. Введение в изучение иловых отложений соляных водоемов. Госхимтехиздат, 1933.
- См. также «Основная литература» (стр. 3) и литературу к разделу «Анализ природных вод».

¹ Нередко применяется термин «предварительное концентрирование элемента», под которым понимается цикл операций, имеющих целью из большой массы (навески) вещества с очень малым содержанием интересующего элемента получить относительно малую массу осадка (или раствора), содержащую полностью все количество определяемого элемента и лишь небольшую часть сопутствующих. Мы полагаем более правильными введенные нами термины: «аналитическое обогащение» — для цикла операций и «аналитический концентрат» — для его продукта.

СУЛЬФАТЫ

В настоящем разделе рассматриваются методы анализа сульфатов щелочноземельных металлов, алюминия и железа. Анализ сульфатов щелочных металлов и магния включен в раздел «Природные соли».

1. ГИПС И АНГИДРИТ

Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и *ангидрит* (CaSO_4) — наиболее распространенные сульфатные минералы. Главным процессом, которому они обязаны своим происхождением, является кристаллизация из морской и озерной воды при ее испарении. Однако сульфат кальция образуется и при разнообразных вторичных реакциях, например при взаимодействии известняков и других содержащих кальций пород с растворами сернистых солей и серной кислоты, при реакциях ионного обмена между породами и омывающими их водами и т. д.

Обычными сопутствующими минеральными компонентами являются разнообразные силикаты, кварц, карбонаты кальция и магния, иногда сульфиды железа и тяжелых металлов, в небольшом количестве сульфаты стронция и бария, органические остатки. Сульфаты кальция типичны также для соляных пород, в которых они сопутствуют сульфатам и хлоридам щелочных металлов и магния (ископаемые и озерные соляные отложения, соленосные породы).

Содержание сульфата кальция в породе может колебаться в широчайших пределах. Гипсовые и ангидритовые породы содержат его в больших количествах; породы эти нередко почти мономинеральны и образуют мощные скопления в осадочных толщах. Широко распространены глинистые и мергелистые породы, заключающие значительные содержания гипса или ангидрита; наконец, еще шире распространены породы с малыми и очень малыми содержаниями рассеянного сульфата кальция.

1. ОБЪЕМ АНАЛИЗА

Объем анализа, т. е. перечень подлежащих определению компонентов, естественно, зависит от его цели.

В простейших случаях оказывается достаточным для предварительной, общей оценки состава породы установить содержание в ней сульфата кальция — в форме гипса или ангидрита. Если при этом порода не включает других сульфатных минералов, кроме определяемого (т. е. отсутствуют сульфаты щелочных металлов, магния, сложные сульфаты типа полигалита), то задача может быть решена путем определения содержания трехоксида серы и расчета по найденной величине содержания искомого минерала. Результаты следует относить к сухой навеске, поэтому одновременно

надо определять гигроскопическую воду. Такой вариант мы будем в дальнейшем изложении называть *упрощенным*.

Технический анализ гипса, гипсовых и ангидритовых пород включает определения кремнезема, суммы полукислотных окислов (или раздельное определение окисей алюминия, железа и титана), окисей кальция и магния, трехоксида серы, потери при прокаливании и гигроскопической воды. Такой анализ достаточен для оценки состава породы, если она не включает водорастворимых солей.

Результаты анализа выражаются в процентах соответствующих окислов (а не в ионной форме).

Более полный анализ предусматривает определение, помимо указанных, еще ряда компонентов, выбираемых в зависимости как от особенностей состава породы, так и от цели анализа. Сюда входит, например, определение содержания щелочных металлов, окисей стронция и бария, двуокиси углерода, хлора, сульфидной серы и т. д. Иногда расшифровка минерального состава породы требует применения методов *фазового анализа*, главным образом основанных на различном отношении слагающих породу минералов к тем или иным растворителям.

2. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ

Гипс и ангидрит относительно мало растворимы в воде. В 100 г воды растворяется

	При 0°	При 45°	При 100°
Гипса, г	0,223	0,267	—
Ангидрита, г	0,176	—	0,067

Растворимость сульфата кальция значительно повышается в присутствии щелочных солей и солей аммония и еще в большей степени в присутствии соляной кислоты. В табл. 1 приведены данные о растворимости сульфата кальция в соляной кислоте в зависимости от ее концентрации и температуры раствора.

ТАБЛИЦА 1

Растворимость сульфата кальция (г) в 100 мл HCl

Концентрация HCl, вес. %					
0,77		3,06		6,12	
при 25°	при т. кип.	при 15°	при т. кип.	при 25°	при т. кип.
0,64	1,12	1,26	3,17	1,53	4,69

Достаточно высокая растворимость сульфата кальция в горячих разбавленных растворах соляной кислоты позволяет принять в качестве основного метода разложения навески обработку ее соляной кислотой с промыванием отфильтрованного нерастворимого остатка сперва горячим разбавленным раствором кислоты, а потом чистой водой. При техническом и полном анализе исследуется и солянокислый раствор и не растворимый в соляной кислоте остаток (последний слагается с содой).

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕХОКИСИ СЕРЫ

Навеска разлагается соляной кислотой в условиях, обеспечивающих полное растворение гипса (или ангидрита). Нерастворимый остаток отделяется фильтрованием, и в полученном растворе содержание трехокси серы устанавливается весовым или объемным методом. В связи со склонностью осадка сульфата бария к адсорбции посторонних ионов желательно осаждать его из растворов, освобожденных предварительно от кальция; последний отделяется с помощью карбоната аммония. Если кальций ранее не отделен, необходимо принять меры к возможному уменьшению ошибки. Ниже описываются варианты методики весового определения серы с предварительным отделением кальция и без него, а также методика объемного определения.

Весовое определение трехокси серы после предварительного отделения кальция¹

Навеску гипса 0,5 г, а ангидрита 0,3 г растворяют в 30 мл 2 н. HCl, разбавляют раствор до объема около 100 мл и нагревают до кипения, затем прибавляют 3—4 капли 0,2% спиртового раствора метилового красного и нейтрализуют 10% раствором NH_4OH до появления желтой окраски жидкости. К нейтрализованному раствору прибавляют 40 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 10 мл 10% раствора NH_4OH . По отстаивании осадок отфильтровывают через двойной плотный фильтр и промывают водой до исчезновения реакции на хлор-ион в стекающей с воронки промывной воде. Осадок отбрасывают и раствор осторожно подкисляют соляной кислотой (стакан должен быть покрыт стеклом). Затем нагревают раствор до прекращения выделения углекислого газа, прибавляют 1 мл конц. HCl, нагревают до кипения и осаждают сульфат-ион кипящим раствором хлорида бария (10 мл 10% раствора BaCl_2 + 15 мл воды). Раствор кипятят при постоянном помешивании несколько минут, после чего дают постоять до просветления над осадком и фильтруют через плотный беззолый фильтр. Осадок промывают водой. — сперва путем декантации, затем на фильтре до исчезновения реакции на хлор-ион в промывной воде. Слегка подсушивают фильтр с осадком, помещают его во взвешенный фарфоровый тигель, окончательно высушивают, озоляют и прокалывают осадок до постоянного веса.

Переводный множитель на трехокись серы — 0,343; для расчета содержания гипса пользуются формулой

$$\frac{a}{100} \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \frac{b \cdot 73,75}{a}$$

где a — навеска, г;

b — вес сульфата бария, г.

¹ ГОСТ 1751—42.

Пересчет на высушенную при 65° (стр. 221) навеску производится как обычно умножением найденной величины процента гипса на 100/100 — с, где с — процент гигроскопической воды.

Весовое определение трехоксида серы без предварительного отделения кальция

Навеску 0,3—0,4 г тонкоизмельченного материала разлагают 25 мл 2 н. раствора HCl при нагревании в течение 10—15 мин. Если анализируемая порода заключает карбонаты, то навеску предварительно смачивают водой и прибавляют малыми порциями 2 н. раствор HCl до прекращения вскипания, а уже затем вводят указанный выше избыток кислоты.

Раствор разбавляют водой до объема порядка 200 мл и нагревают при периодическом перемешивании около получаса. Горячий раствор фильтруют и нерастворимый остаток промывают несколько раз горячей водой, слегка подкисленной соляной кислотой, а затем чистой водой. Фильтрат, занимающий объем около 300 мл, нейтрализуют раствором аммиака по метиловому красному, прибавляют к нему 3 мл конц. HCl, раствор нагревают до кипения и осаждают сульфат-ион кипящим же раствором хлорида бария (не более 15 мл 5% раствора), прибавляемым малыми порциями при непрерывном перемешивании раствора. После нескольких часов стояния в тепле осадок отфильтровывают, промывают водой, прокаливают и взвешивают.

Объемное определение трехоксида серы [5]

Метод основан на разложении навески соляной кислотой, осаждении сульфат-иона из кислого раствора избытком титрованного раствора хлорида бария (без отделения нерастворимого остатка), последующей нейтрализации раствора и осаждении избытка ионов бария в ацетатном буфере избытком титрованного раствора хромата калия. После отделения осадка сульфата бария и хромата бария фильтрованием избыток хромат-иона определяют в фильтрате пометрическим методом.

Ход анализа. Навеску 0,2—1 г (в зависимости от ожидаемого содержания сульфат-иона) разлагают соляной кислотой. Если анализируемая порода заключает карбонаты кальция и магния, то навеску смачивают водой и карбонаты разлагают разбавленной соляной кислотой, вводимой малыми порциями до прекращения выделения углекислого газа, после чего раствор разбавляют водой и нагревают на плитке или водяной бане. Затем к раствору прибавляют 5 мл конц. HCl и разбавляют водой до объема порядка 200 мл. При отсутствии карбонатов, естественно, опускают операции их разложения и удаления углекислого газа. Разбавленный кислый раствор нагревают в течение нескольких минут при непрерывном

перемешивании для растворения сульфата кальция, доводят до кипения и вводят из бюретки малыми порциями 0,1 н. раствор BaCl_2 до прекращения образования осадка при введении новых порций раствора. Прибавляют несколько миллилитров избытка раствора хлорида бария и стакан с раствором оставляют стоять полчаса на плитке или горячей водяной бане. Затем раствор нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину; аммиак должен быть свежеперегнанным, свободным от карбонатов. По нейтрализации к раствору прибавляют 5 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 5 мл 10% раствора CH_3COOH . Раствор нагревают до кипения и вводят в него, при непрерывном энергичном перемешивании, из бюретки по каплям 0,1 н. раствор K_2CrO_4 (приготовленный из расчета эквивалента, равного $\frac{1}{3}$ мол. веса), пока жидкость над осадком не приобретет заметной желтой окраски. После получасового стояния на горячей плитке или водяной бане раствор вместе с осадком (нерастворимый остаток, сульфат и хромат бария) переносят в мерную колбу емкостью 500 мл. По охлаждении разбавляют раствор водой до метки колбы и тщательно перемешивают. Затем половину раствора отфильтровывают через сухой фильтр в сухую мерную колбу емкостью 250 мл. Отобранную таким образом половину раствора переносят в коническую колбу объемом 500 мл, мерную колбу ополаскивают водой, к раствору прибавляют 15–20 мл конц. HCl и 2 г KJ . Через несколько минут выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; под конец титрования вводят крахмал.

Расчет производят по формуле

$$\% \text{SO}_4 = \frac{\left[V_1 - (V_2 - 2V_3) \frac{2}{3} \right] 4 \cdot 100}{a}$$

где V_1 — объем введенного 0,1 н. раствора BaCl_2 , мл;

V_2 — объем введенного раствора хромата калия, мл.

V_3 — объем затраченного на обратное титрование 0,1 н. раствора¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (на $\frac{1}{3}$ раствора), мл.

a — навеска породы, мг.

Коэффициент $\frac{2}{3}$ вводится в связи с тем, что хромат калия участвует в реакции сперва как осадитель (эквивалент равен $\frac{1}{2}$ мол. веса), а при реакции с иодом — как окислитель (эквивалент равен $\frac{1}{3}$ мол. веса).

Объемным методом трехокись серы может быть определена и в породах с высоким содержанием карбонатов кальция (гипсоносных известняках, мергелях) с удовлетворительной точностью (0,2–0,3 абс. %). Чем выше содержание сульфата, тем меньше относительная ошибка.

¹ Если получаются не точно 0,1 н. растворы, объемы их должны быть соответственно пересчитаны на отвечающие точно 0,1 н.

4. УПРОЩЕННЫЙ ВАРИАНТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

В простейших случаях, когда порода не включает других сульфатов кроме гипса или ангидрита и целью анализа является установление содержания одного из указанных минералов, применяется упрощенный вариант, сводящийся к определению содержания SO_4 одним из указанных выше методов и к определению содержания гигроскопической воды.

Определение гигроскопической воды

Гипс начинает терять свою кристаллизационную воду при нагревании до $80-90^\circ$; полностью он теряет гидратную воду несколько выше 200° .

Обычно принятое для определения гигроскопической воды нагревание при 105° недопустимо, если порода включает гипс; содержание гигроскопической воды окажется преувеличенным за счет частичной потери навески гидратной воды.

В связи с этим рекомендуется вести нагревание при температуре, не превышающей 65° , для чего необходимо иметь термостат, позволяющий регулировать температуру. Навеску помещают в бюкс; нагревание производят до достижения постоянного веса.

5. ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Основная навеска служит для определения кремнезема, суммы полуторных окислов, окислов кальция и магния.

Определение кремнезема

Навеску $0,5 \text{ г}$ тонкоизмельченного материала помещают в стакан и разлагают соляной кислотой. При наличии в породе карбонатов сперва разлагают их при слабом нагревании прибавлением порций разбавленной соляной кислоты до прекращения выделения углекислого газа; затем приливают в раствор немного воды и кипятят несколько минут для удаления углекислого газа. По окончании этих операций, а при отсутствии карбонатов — сразу после смачивания навески прибавляют 10 мл HCl (1 : 1), разбавляют раствор горячей водой до объема порядка 100 мл и нагревают в течение полчаса при периодическом перемешивании. Отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его сперва горячей водой, подкисленной соляной кислотой, потом чистой водой. Фильтр с полученным таким образом нерастворимым остатком подсушивают, озоляют в платиновом тигле, прокаливают и взвешивают. Затем смешивают остаток в тигле с шестикратным по весу количеством безводной соды, сплавляют, разлагают сплав соляной кислотой и выделяют кремневую кислоту коагуляцией желатиной так, как описано

на стр. 83. Отфильтрованный осадок кремневой кислоты прокалывают, взвешивают и обрабатывают плавиковой и серной кислотами; после их удаления выпариванием остаток прокалывают и вновь взвешивают. По разности весов до и после обработки кислотами устанавливают вес кремнезема.

Содержание кремнезема, определенное таким образом, несколько преуменьшено, так как часть кремневой кислоты при этом остается в первом кислом фильтрате, — тем большая, чем выше содержание в породе разлагаемых кислотами силикатов; кроме того, выделение кремневой кислоты желатиной после сплавления навески происходит не вполне количественно. Если требуется более точно установить содержание кремнезема, следует выделить часть кремневой кислоты (обычно небольшую), которая осталась в фильтратах; об этом подробнее говорится на стр. 224.

Определение суммы полуторных окислов

Первый кислый раствор, полученный при определении нерастворимого остатка, соединяют с фильтратом после отделения кремневой кислоты. К объединенному раствору прибавляют солянокислый раствор содового сплава, образованного сплавлением остатка после обработки кремнезема кислотами. Полученный раствор нагревают до кипения и осаждают гидраты окисей трех- и четырехвалентных металлов аммиаком, прибавляемым до отчетливо щелочной реакции по метиловому красному. По отстаивании горячий раствор фильтруют и промывают осадок несколько раз горячим 2% раствором NH_4NO_3 . Затем осадок растворяют в разбавленном горячем растворе азотной кислоты и переосаждают аммиаком в тех же условиях. Хорошо промытый переосажденный осадок высушивают и прокалывают во взвешенном фарфоровом тигле до постоянного веса.

Следует обратить особенное внимание на необходимость перергонки употребляемого раствора аммиака; раствор его должен быть свободным от углекислых солей, так как в противном случае неизбежно увлечение осадком гидроокисей карбоната кальция.

Если необходимо раздельно определить окиси алюминия, железа и титана, то прокаленный осадок окислов сплавляют в фарфоровом тигле с пиросульфатом калия, сплав растворяют в воде, подкисленной серной кислотой, раствор переносят в мерную колбу и доводят объем его до метки. В аликвотных порциях полученного раствора колориметрически определяют железо и титан. При высоком содержании железа (выше 2—3%) целесообразно определять его объемным путем.

Определение кальция и магния

Определения производят обычными методами из фильтрата после отделения полуторных окислов. Кальций осаждают оксалатом аммония. Осадок после фильтрования и промывания растворяют в разбавленной серной кислоте, а оско-

бодившуюся шавелевую кислоту титруют 0,2 н. раствором KMnO_4 . Магний осаждают из фильтрата после отделения кальция фосфорнокислой солью и взвешивают в форме пирофосфата.

Определения из отдельных навесок

Определение трехоксида серы. Трехокись серы определяется одним из вариантов весовых методов или объемным путем.

Определение потери при прокаливании. При выборе условий определения потери при прокаливании необходимо учитывать состав породы.

Если анализируется гипсовая или ангидритовая порода, не содержащая карбонатов, хлоридов и сульфидов, а заключающая лишь небольшой нерастворимый остаток, то можно ограничиться прокаливанием навески до относительно невысокой температуры, достаточной для полного удаления гидратной воды гипса и недостаточной для разложения сульфата кальция.

Рекомендуется, например, вести прокалывание навески (1 г) в фарфоровом тигле, укрепленном с помощью асбестового кольца в другом фарфоровом тигле большего размера так, чтобы дно верхнего тигля находилось на расстоянии 0,5—1 см от дна нижнего. Наружный тигель покрывается крышкой и нагревается на горелке до красного каления в течение получаса.¹ По охлаждении тигель взвешивается и прокалывание повторяется до постоянного веса.

При сложном составе породы этот метод неприменим. Разложение карбонатов требует высокой температуры (температура диссоциации карбоната кальция выше 850°); высокой температуры требует обезвоживание каолинита. Однако при высокой температуре неизбежны частичная потеря трехоксида серы сульфатом кальция и улетучивание хлоридов. При любой температуре обжига растет сульфидная сера. Таким образом, наблюдаемая величина потери при прокаливании при сложном составе породы является итогом разнообразных превращений.

При значительном содержании хлоридов от определения потери при прокаливании следует вообще отказаться и содержание воды определять прямым путем (стр. 39).

Если содержание хлоридов мало или если они отсутствуют, а содержание глинистого материала и карбонатов значительно, то навеску породы прокалывают в платиновом тигле до высокой температуры, обеспечивающей полное обезвоживание слагающих породу минералов и полное разложение карбонатов. После взвешивания прокаленной породы вносят в тигель шестикратное количество соды, перемешивают содержимое тигля сухой стеклянной палочкой, сплавляют и по охлаждению выщелачивают сплав водой. По разложении сплава отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают

¹ Если прокалывание ведется в муфеле, температура не должна превышать 500° .

его горячей водой, содержащей немного соды. Фильтр с осадком высушивают, озоляют в том же тигле, слабо прокаливают, смешивают с содой и повторяют сплавление и выщелачивание водой. Соединенные водные вытяжки осторожно подкисляют соляной кислотой, осаждают сульфат бария как обычно и вычисляют содержание трехоксида серы. Разность между общим содержанием ее в породе и содержанием в остатке после прокаливания дает величину трехоксида серы, потерянную при прокаливании. Эту разность вычитают из наблюдаемой величины потери при прокаливании. Исправленная таким образом величина потери при прокаливании отвечает сумме воды, двуоксида углерода и органических остатков, а при наличии в породе сульфидов в эту сумму входит и сульфидная сера. Следует отметить, что потеря сульфидной серы частично компенсируется присоединенным кислородом.

6. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ

Полный анализ может ставить своей задачей или более подробную и точную характеристику состава породы, или выяснение количественного распределения того или иного элемента между несколькими одновременно присутствующими его соединениями (фазовый анализ).

Определение кремнезема

Описанный выше метод определения кремнезема (технический анализ) исходит из допущения, что весь кремнезем при разложении навески остается в нерастворимом остатке. Для более точного определения необходимо учитывать и ту часть кремнезема, которая переходит в раствор.

Если порода содержит много глинистого материала и, следовательно, осадок гидроокисей, выделяемых аммиаком, достаточно велик (3—5% и более и пересчете на окислы), то можно принять, что оставшаяся в растворе кремневая кислота полностью захвачена осадком гидроокисей и следует выделить «дополнительный» кремнезем из прокаленного и взвешенного остатка полуторных окислов так, как это описано для силикатов.

Если ожидаемое содержание полуторных окислов мало, то этот путь дополнительного выделения кремневой кислоты непригоден, полное выделение ее из раствора требует значительного избытка гидроокисей, с которыми она соосаждается. В таких случаях рекомендуется вводить в раствор соль алюминия, не содержащую кремния.

Более надежным путем анализа в подобного рода случаях является сплавление навески (0,5 г) с содой (3 г), выщелачивание сплава водой, отделение нерастворимого остатка фильтрованием и растворение промывного осадка в соляной кислоте. Содовый фильтрат подкисляют соляной кислотой. Оба полученных раствора выпаривают в фарфоровых чашках досуха и кремневую кислоту выделяют обычными приемами. Для облегчения дегидратации в чашку, в которой выпаривается раствор, богатый хлоридом кальция, добавляют 2—3 г NaCl; можно использовать и коагуляцию кремневой кислоты желатиной. Наконец, кремневая кислота при малом ее содержании может быть определена в обоих кислых растворах, без их выпаривания, колориметрическим методом. В последнем случае навеска используется только для определения кремневой кислоты.

Определение полуторных окислов, кальция и магния

На стр. 222 (технический анализ) описан метод определения полуторных окислов после осаждения их из соединенных фильтратов — после разложения навески и после выделения кремневой кислоты из нерастворимого остатка. Если навеска сплавлялась с содой и сплав выщелачивался водой, то после выделения кремневой кислоты из раствора и осадка получают два кислых фильтрата, которые могут быть соединены и использованы для дальнейшего анализа (подобно описанному выше). В обоих случаях следует учесть, что в осадок гидроксидов попадает кремневая кислота, недовыделенная при предыдущих операциях. Ее следует выделить (стр. 83) для внесения поправок в величину содержания как двуокиси кремния, так и окиси алюминия.

Фильтрат после отделения гидроксидов аммиаком служит для определения кальция и магния, производимого общепринятыми методами.

Определение бария и стронция

При разложении навески разбавленной соляной кислотой сульфаты бария и стронция, если они имелись в составе породы, останутся в нерастворимом остатке, поскольку присутствующий в растворе сульфат-ион значительно понижает их растворимость. Так как в составе гипсовой или ангидритовой породы можно ожидать, как правило, соединений стронция и бария лишь в малых количествах, то целесообразно использовать малую растворимость их сульфатов для получения «концентрата» из относительно большей навески анализируемого материала. Дальнейшее разделение щелочноземельных металлов, выделенных в указанный концентрат, основывается, с одной стороны, на различном отношении их хроматов к уксусной кислоте, а с другой — на различной растворимости нитратов кальция и стронция в концентрированной азотной кислоте или ацетоне.

Навеску породы 2—3 г разлагают разбавленной соляной кислотой. Если присутствуют карбонаты, то разложение начинают введением разбавленной соляной кислоты малыми порциями, при умеренном нагревании, до прекращения выделения углекислого газа. По разложении карбонатов, а если они отсутствуют — непосредственно после смачивания навески водой вводят 100 мл разбавленной HCl (1:10). Разложение ведут при умеренном нагревании и частом перемешивании в течение полчаса. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают несколько раз 1% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Фильтр с осадком подсушивают, озоляют в поместительном платиновом тигле для сплавления и осадок прокалывают. По охлаждении смачивают осадок в тигле водой, прибавляют 5 мл HF и 1 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1). Тигель нагревают, периодически помешивая его содержимое платиновым шпателем или толстой платиновой проволокой. Таким образом достигается освобождение осадка от кремневой кислоты, что облегчает дальнейший анализ. Кислоты удаляют выпариванием досуха; остаток в тигле слабо прокалывают и взвешивают. Вводят в тигель шестикратное против веса осадка количество соды и сплавляют. Сплав выщелачивают горячей водой и по разрушении его отфильтровывают осадок и промывают его горячим 2% раствором Na_2CO_3 .

Осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте (1:10). Он должен раствориться полностью. В противном случае остаток отфильтровывают, промывают, высушивают, прокалывают и повторяют сплавление с соответственно уменьшенным количеством соды; сплав выщелачивают таким же образом водой, а нерастворимый остаток растворяют в соляной кислоте и прибавляют раствор к первому солянокислому раствору.

Раствор кипятят для удаления углекислого газа и обработкой аммиаком в присутствии метилового красного отделяют железо (возможно — титан и алюминий). Осадок отфильтровывают, промывают и пересаждают. Очень важно, чтобы применяемый аммиак был свободен от карбонатов.

Из полученного раствора осаждают при нагревании щелочноземельные металлы избытком карбоната аммония. Осадок отфильтровывают и промывают

водой, содержащей немного карбоната аммония и аммиака. Осадок растворяют на фильтре в теплой разбавленной соляной кислоте, раствор кипятят для удаления углекислого газа и по охлаждении нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому. В нейтральном растворе, занимающем объем около 100 мл, разделяют барий, стронций и кальций, как описано в разделе «Силикаты».

Обычно содержание стронция и бария в гипсо- и ангидритносных породах настолько невелико, что во внесении поправок в ранее установленную величину содержания окиси кальция нет необходимости. Если найденные содержания окисей стронция и бария не очень малы и желательно учесть их при расчете содержания окиси кальция, то можно принять, что стронций попал при общем ходе анализа в осадок оксалата кальция, а барий — в осадок фосфата магния, и исходя из этого более или менее справедливого предположения рассчитать поправки и величины как кальция, так и магния.

Прочие определения

Определение содержания щелочных металлов. Щелочные металлы могут входить в состав породы главным образом как составляющие силикатов (если отсутствуют щелочные растворимые соли — галит, мирабилит, тенардит или трудно растворимые типа полигалита, см. «Природные соли»). Наиболее целесообразным методом разложения навески мы считаем кислотную обработку.

Навеску породы 1 г разлагают разбавленной соляной кислотой (1:5) при нагревании и перемешивании. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают, слабо прокалывают в платиновом тигле и по охлаждении обрабатывают смесью 5 мл HF и 2 мл H_2SO_4 (1:1). Кислоты удаляют медленным выпариванием до появления паров серной кислоты. По охлаждении остаток в тигле разбавляют холодной водой и нагревают до растворения солей. Дальнейший анализ ведут так, как описано в разделе «Силикаты».

Определение двуокиси углерода. Определение производят так, как описано в разделе «Силикаты».

Определение трехокси серы. Определение выполняют из отдельной навески одним из вариантов весового метода (стр. 218).

Определение свободной и сульфидной серы. Наряду с основной формой — окисленной серой, свойственной рассматриваемым породам, последние могут заключать сульфиды и свободную серу. Сульфиды могут быть разделены на две группы — разлагаемые соляной кислотой с выделением сероводорода (пирротин, цинковая обманка и т. д.) и не разлагаемые соляной кислотой (пирит, марказит).

Определение свободной серы производят из отдельной навески экстрагированием ее сероуглеродом (стр. 186).

Серу сульфидов, разлагаемых соляной кислотой, определяют также из отдельной навески, в приборе, позволяющем улавливать выделяющийся сероводород титрованным раствором иода (стр. 185). Разложение навески производят соляной кислотой в токе углекислого газа. По окончании разложения навески избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

Из той же навески, которая служила для определения серы разлагаемых сульфидов, можно определить и серу сульфидов, не разлагаемых соляной кислотой (стр. 186).

Расчет состава породы. Для общего расчета минерального состава породы обычно достаточно определения CaO , MgO , SO_3 , CO_2 ; CaO связывается с найденным SO_3 в CaSO_4 ; избыток кальция связывается в CaCO_3 , а остаток CO_2 — с MgO в MgCO_3 . Если при этом остается избыток магния, что часто имеет место, то он, по всей вероятности, принадлежит к разлагаемым соляной кислотой магнийсодержащим силикатам.

II. БАРИТ И ЦЕЛЕСТИН

Барит BaSO_4 и целестин SrSO_4 обязаны образованием главным образом выпадению их из водных растворов в связи с малой растворимостью сульфатов бария и стронция. Барит отлагается преимущественно гидротермальными растворами; обычные его спутники — кварц, сульфиды, иногда плакиновый шпат, примеси сульфатов кальция и стронция. Окислы железа придают кристаллам барита окраску. Целестин обычно сопровождается сульфатами и карбонатами щелочноземельных металлов, иногда серой.

Растворимость сульфатов стронция и бария в воде мала. Так в 100 г воды при 20° растворяется лишь около 15 мг, а при 95° около 18 мг SrSO_4 . Растворимость увеличивается в присутствии некоторых солей и кислот.

Растворимость сульфата бария значительно ниже растворимости сульфата стронция. Так, 100 г воды при 18° растворяют лишь около 0,2 мг BaSO_4 (искусственно полученного). Заметно возрастает растворимость сульфата бария в растворах солей (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Растворимость сульфата бария (мг/л)
в присутствии солей

Соль	Концентрация соли, г/л						
	1	2,5	5	10	25	50	100
FeCl_3	58	72	115	123	150	160	170
AlCl_3	33	43	60	94	116	170	175
MgCl_2	30	30	33	33	50	50	50

Сильно возрастает растворимость сульфата бария в солянокислых растворах. Так, 1 л 30% раствора HCl растворяет 60 мг BaSO_4 . Еще более высокая растворимость сульфата бария в азотной кислоте. Присутствие в растворе ионов Ba^{2+} , равно и SO_4^{2-} естественно, резко понижает растворимость сульфата бария. Однако в концентрированной серной кислоте он заметно растворяется.

1. АНАЛИЗ БАРИТА И БАРИТОВЫХ РУД

Вследствие малой растворимости сульфата бария при анализе приходится барий переводить в карбонат и отделять его от сульфат-иона. Обычно это достигается сплавлением породы с содой и последующей обработкой сплава водой. При этом в нерастворимом

остатке будут находиться карбонаты щелочноземельных металлов и магния, окислы железа и титана, а также, возможно, частично окись алюминия и кремневая кислота. Водная вытяжка содержит сульфаты щелочных металлов, большую часть алюминия и кремневой кислоты.

Неудобством применения этого метода для массовых анализов является его длительность; кроме того, платиновые тигли при этом сильно изнашиваются. Поэтому значительный интерес представляет предложенный в 1954 г. Е. Н. Калмыковой [1] метод разложения баритовых руд спеканием со смесью соды, щавелевой кислоты и нитрата калия в фарфоровых тиглях. Установлено, что карбонизация сульфата бария в основном проходит при 300—400°; процесс завершается кратковременным нагреванием при 600—700°. При таком приеме спекания фарфоровые тигли не страдают.

Бариту в рудах часто сопутствуют витерит (BaCO_3), окислы железа, кварц, плавиковый шпат, карбонаты и сульфаты стронция и кальция; нередко барит связан и с марганцовыми рудами.

Для технических целей обычно требуется определение общего содержания бария и сульфат-иона, содержания в породе собственно барита (т. е. BaSO_4), кремневой кислоты, окиси железа, водорастворимых солей и гигроскопической воды. Полный анализ расширяет этот перечень определением содержания кальция, стронция, магния, алюминия, иногда сульфидной серы, двуокиси углерода и т. д.

Анализ барийсодержащих руд марганца и цветных металлов — см. в соответствующих разделах.

Определение сульфата бария¹

Навеску породы около 0,3 г помещают в стакан, прибавляют 5 мл 10% раствора HCl и кипятят полчаса. Отфильтровывают остаток через беззольный фильтр, промывают его водой до исчезновения реакции на хлор-ион, высушивают фильтр с осадком, помещают в платиновый тигель, озоляют и прокалывают. Таким образом освобождаются от компонентов породы, растворяющихся в соляной кислоте (карбонатов, гипса и т. д.).

Разложение остатка сплавлением. К остатку в тигле прибавляют 5—6-кратное количество соды, перемешивают и сплавляют сперва на слабом, потом на сильном огне (можно в муфеле) до прекращения выделения углекислого газа. Охлаждают тигель, осторожно погружая его дно в холодную воду, и помещают в стакан, в который предварительно наливают 100 мл воды. Раствор нагревают, поставив стакан на горячую водяную баню, и периодически помешивают палочкой до тех пор, пока сплав не разложится. Тигель омывают водой, осадок отфильтровывают и промывают

¹ В соответствии с ГОСТ № 4682 — 49 на барит (с небольшими изменениями).

1% раствором Na_2CO_3 , а затем водой до исчезновения реакции на хлор-ион.

Фильтр с осадком переносят в стакан емкостью 300 мл, прибавляют 10% раствор HCl до растворения осадка, отфильтровывают бумажную массу и тщательно промывают ее горячей водой. К раствору, нагретому до кипения, прибавляют 10 мл 10% раствора тепловой H_2SO_4 , кипятят 5 мин. и затем оставляют стоять на горячей плитке (бале) в течение 4 час. Выделившийся сульфат бария отфильтровывают через плотный беззольный фильтр, промывают, высушивают, осторожно озоляют и прокаливают. Вычисляют процентное содержание сульфата бария в навеске.

Разложение остатка спеканием. Нерастворимый остаток после обработки соляной кислотой озоляют вместе с фильтром в фарфоровом тигле. Остаток тщательно перемешивают с 10-кратным количеством смеси, состоящей из 100 г безводной Na_2CO_3 , 40 г безводной $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 7,5 г KNO_3 . Затем завертывают все в папиросную бумагу и помещают в фарфоровый тигель, на дно которого вложена вчетверо сложенная фильтровальная бумага, смоченная водой (для предупреждения действия соды на тигель). Тигель ставят на плитку с открытой спиралью на 1,5—2 часа (в вытяжном шкафу), затем помещают на 10 мин. в муфель, нагретый до 600—700°. Получившийся спек высыпают в стакан, прибавляют 1 г Na_2CO_3 , обмывают стенки тигля водой, разбавляют раствор до 100 мл и кипятят 5—10 мин. Отфильтровывают углекислые соли и промывают 1—2% раствором Na_2CO_3 .

Осадок карбоната бария растворяют в соляной кислоте и действием серной кислоты осаждают сульфат бария. Более удобным и скорым методом определения бария является амперометрическое титрование его хроматом калия в уксуснокислом растворе. Подробно этот метод описан в статье Е. Н. Калмыковой [1].

Определение общего содержания бария

Навеску барита сплавляют с содой или спекают с указанной выше смесью соды, щавелевой кислоты и нитрата калия; сплав или спек выщелачивают водой. Если анализируется не чистый барит, то перед осаждением бария следует сначала удалить кремнезем, иначе результаты для бария будут преувеличены. Отфильтрованный и промытый остаток после водной вытяжки растворяют в соляной кислоте и удаляют кремневую кислоту выпариванием (стр. 230). В фильтрате осаждают барий серной кислотой.

Если анализируемая руда содержит значительное количество растворимых примесей, то ее предварительно обрабатывают соляной кислотой (с добавлением азотной в случае содержания в руде сульфидов). Затем к раствору прибавляют 10—20 капель H_2SO_4 (1:1) и выпаривают досуха. Остаток растворяют в соляной кислоте, к которой прибавлено несколько капель серной.

Нерастворимый остаток отфильтровывают, сплавляют или спекают и выделяют барий, как описано выше.

Определение трехокиси серы

Трехокись серы можно определить из водной вытяжки содового сплава. Отфильтрованную вытяжку подкисляют соляной кислотой, выделяют кремневую кислоту выпариванием и осаждают сульфатнон хлоридом бария (см. «Гипс и ангидрит», стр. 218).

Определение кремнезема¹

Весовое определение. Навеску барита 0,5 г смешивают в платиновом тигле с 5—6-кратным количеством соды и смесь сплавляют. Сплав выщелачивают горячей водой, а остаток отфильтровывают и промывают 5% раствором Na_2CO_3 (осадок 1). Фильтрат и промывные воды подкисляют соляной кислотой, переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. Затем прибавляют 10—15 мл конц. HCl и выпаривание повторяют.² Остаток в чашке смачивают соляной кислотой и через 5—10 мин. заливают горячей водой, отфильтровывают кремневую кислоту и промывают ее горячей водой (осадок 2).

Осадок 1 переносят в фарфоровую чашку и растворяют в соляной кислоте. Раствор выпаривают досуха, остаток смачивают соляной кислотой и через 5 мин. стояния заливают горячей водой. Отфильтровывают кремневую кислоту и промывают ее водой (осадок 3).

Фильтры с осадками 2 и 3 помещают во взвешенный платиновый тигель, осторожно озоляют и прокаливают до постоянного веса при возможно более высокой температуре.

Осадок следует проверить на чистоту, обработав после взвешивания плавиковой и серной кислотами, удалив кислоты выпариванием, прокалив и взвесив остаток. Разность в весе до и после обработки кислотами даст вес кремнезема.³

Колориметрическое определение. Если содержание кремнезема в породе невелико, то лучше определять его колориметрическим путем по желтой окраске кремнемолибденового комплекса. Навеску разлагают сплавлением с содой (стр. 77). Сплав выщелачивают водой, водную вытяжку отфильтровывают, подкисляют и переносят в мерную колбу. Нерастворимый остаток промывают горячей водой, содержащей немного соды, растворяют в соляной кислоте и переносят в другую мерную колбу. Далее производят колориметриче-

¹ В соответствии с ГОСТ № 4682—49 на барит (с небольшими изменениями).

² ГОСТ рекомендует двукратное выпаривание, но необходимость его сомнительна.

³ ГОСТ не предусматривает контрольного выпаривания с плавиковой и серной кислотами.

ское определение кремневой кислоты в обоих растворах так, как описано для карбонатов. Вычисляют абсолютное содержание кремнезема в каждом из растворов, найденные значения суммируют и рассчитывают процент к навеске.

Определение железа

Фильтрат после отделения кремневой кислоты описанным выше путем (от осадка 3) подкисляют несколькими каплями азотной кислоты, нагревают, осаждают гидроокиси аммиаком, отфильтровывают осадок и промывают его. Растворяют осадок на фильтре в горячей разбавленной соляной кислоте и тщательно промывают фильтр водой. Раствор выпаривают до объема порядка 25-30 мл и определяют железо объемным или колориметрическим путем в зависимости от его содержания (см. раздел «Железо и его руды»).

Определение стронция и кальция

Навеску барита 1 г сплавляют в платиновом тигле с шестикратным по весу количеством соды. Сплав выщелачивают водой, нерастворимый остаток отфильтровывают и тщательно промывают горячей водой, содержащей немного соды. Осадок растворяют в соляной кислоте. Если осадок полностью не растворяется, нерастворившуюся часть отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают в платиновом тигле, взвешивают и вторично сплавляют с шестикратным количеством соды. Сплав выщелачивают водой так же, как и в первый раз. Отфильтрованный и промытый остаток растворяют в соляной кислоте и полученный раствор присоединяют к основному раствору.

Затем раствор кипятят для удаления углекислого газа, осаждают гидроокиси железа и алюминия аммиаком, отфильтровывают осадок, промывают его, растворяют в соляной кислоте и пересаждают.

Объем объединенных фильтратов после отделения гидроокисей уменьшают выпариванием и из кипящего раствора осаждают щелочноземельные металлы избытком раствора карбоната аммония. Осадок по отстаивании отфильтровывают и тщательно промывают водой, содержащей немного карбоната аммония и аммиака.

Чтобы быть уверенным в полноте выделения карбонатов, фильтрат выпаривают до небольшого объема, прибавляют азотную кислоту и нагреванием раствора в стакане, покрытом стеклом, разрушают аммонийные соли. По окончании разрушения солей аммония раствор выпаривают досуха, растворяют остаток солей в воде, слегка подкисленной соляной кислотой, и после нейтрализации последней аммиаком из малого объема кипящего раствора действием карбоната аммония доосаждают карбонаты щелочноземельных металлов. Если выпадает осадок, его отфильтровывают, промывают и присоединяют к основному осадку карбонатов.

Полученный осадок карбонатов растворяют на фильтре в теплом разбавленном растворе соляной кислоты и разделяют барий, стронций и кальций (стр. 132).

Определение потери при прокаливании и гигроскопической воды

Определение потери при прокаливании и гигроскопической воды производится без специальных мер предосторожности обычными способами: высушиванием навески при 105° и прокаливанием ее при достаточно высокой температуре.

2. АНАЛИЗ ЦЕЛЕСТИНА

Целестин анализируют, в общем, аналогично бариту. Навеску целестина переводят в раствор также сплавлением с содой и выщелачиванием содового сплава водой, что позволяет отделить щелочноземельные металлы от сульфат-иона.

Разделение щелочноземельных металлов ведут также аналогично описанному для барита. Могут быть использованы два варианта. По одному варианту сперва отделяют хромат бария в присутствии ацетатного буфера, а затем выделяют карбонаты стронция и кальция и после растворения в азотной кислоте и выпаривания разделяют концентрированной азотной кислотой или ацетоном.

По другому варианту из концентрированного азотнокислого раствора сначала выделяют нитраты бария и стронция, а в фильтрате определяют кальций. Далее растворяют осадок нитратов бария и стронция и хроматным методом отделяют барий от стронция.

III. СУЛЬФАТЫ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

В группу сульфатов алюминия и железа входит довольно много минералов, обязанных происхождением главным образом окислению первичных сульфидов и ряду вторичных процессов, связанных с действием продукта окисления сульфидов — серной кислоты — на вмещающие породы. В соответствии с этим большая часть этих минералов наблюдается в зонах окисления сульфидных месторождений. Относительно малая распространенность и редкость многих из них обусловлена частью значительной их растворимостью, вследствие которой лишь в особых, редких случаях могут создаться условия для их сохранения, частью же склонностью солей трехвалентных металлов к гидролизу и к образованию более устойчивых основных солей или гидратированных окислов.

Главнейшие из минералов этой группы представлены в табл. 3, в которой приведена также их растворимость и другие свойства.

1 АНАЛИЗ СУЛЬФАТОВ, РАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ

При анализе растворимых в воде сульфатов железа и алюминия приходится считаться с возможностью окисления закисного железа, протекающего, впрочем, медленно, в особенности в кислых растворах, а также со склонностью солей трехвалентных металлов к гидролизу.

Сульфаты алюминия и железа

Название	Формула	Основные свойства
Кислая соль		
Ромбоклаз	$\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Растворяется в воде
Средние соли		
Мелантерит	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Зеленый, по обезвоживанию белый. Легко растворяется в воде
Галотрихит	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	При нагревании до 100° теряет 18 мол. воды. Легко растворяется в воде
Кокимбит	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	С трудом растворяется в воде. Воду теряет выше 160°
Квенстедтит	$\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Фиолетово-красные кристаллы. Растворяется в воде. Воду теряет подобно кокимбиту
Ромерит	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	До 130° теряет 12 мол. воды, выше — остальные. Растворяется в воде
Алуноген	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Растворяется в воде
Квасцы	$\text{R}'_2\text{SO}_4 \cdot \text{R}''_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$\text{R}' = \text{K}, \text{Na}$; $\text{R}'' = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$. Легко растворяется в воде
Основные соли		
Алуминит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Растворяется в HCl
Фельзобаннит	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	При 100° теряет 3 мол. воды. С трудом растворяется в HCl
Алуцит	$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_2]_n(\text{SO}_4)_2$	Плохо растворяется в HCl , растворяется в конц. H_2SO_4
Ярозит	$(\text{K}, \text{Na})[\text{Fe}(\text{OH})_2]_n(\text{SO}_4)_2$	Растворяется в HCl

Если качественная проба покажет, что холодный водный раствор не изменяется быстро на воздухе, т. е. нет заметного окисления и гидролитического расщепления, то навеску 2—3 г растворяют в предварительно прокипяченной холодной воде и по растворении, по возможности быстро, не давая стоять, фильтруют и остаток промывают холодной водой, собирая раствор в мерную колбу емкостью 250 мл. Полученный раствор доливают до метки водой, хорошо перемешивают и в аликвотных частях определяют обычными методами содержание SO_4^{2-} , Fe^{2+} , сумму $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ и щелочные металлы.

Если растворение пробы сопровождается заметным окислением железа, навеску растворяют в холодной воде, подкисленной серной кислотой. В этом случае сульфат-ион определяют из отдельной навески.

Для определения закисного железа отобранную порцию раствора подкисляют серной кислотой и непосредственно титруют раствором перманганата калия. По окислению закисного железа в раствор вносят восстановитель (H_2S , SO_2 , амальгама цинка) и по удалении избытка восстановителя общее количество восстановленного железа определяют титрованием раствором перманганата калия.

Определение SO_4^{2-} производят из аликвотной части раствора по подкислении ее соляной кислотой, обычным осаждением хлоридом бария.

Для определения суммы полуторных окислов к отобранной порции приливают немного азотной кислоты для окисления железа и далее осаждают гидроокиси аммиаком. Зная содержание железа, находят по разности содержание алюминия.

Для определения щелочных металлов осаждают аммиаком и карбонатом аммония кальций, алюминий и железо, а фильтрат, содержащий лишь сульфаты щелочных металлов и аммония (если магний отсутствует), выпаривают досуха и прокаливают.

Содержание воды лучше определять прямым путем. Потеря при прокаливании дает суммарное содержание воды и трехоксида серы, принадлежащей железу и алюминию; связанная со щелочными металлами трехокись серы при прокаливании не улетучивается. Если присутствуют кальций и магний, то расшифровка величины потери при прокаливании становится более сложной; рекомендуется вести прокаливание при высокой температуре, остаток после прокаливания сплавлять с содой и определять серу (SO_3), не утраченную при прокаливании. Имея эти данные, нетрудно рассчитать содержание воды.

2. АНАЛИЗ СУЛЬФАТОВ, НЕ РАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ, НО РАСТВОРЯЮЩИХСЯ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

Навеску разлагают разбавленной соляной кислотой, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают, раствор собирают в мерную колбу, доливаемую до метки.

Из отдельных аликвотных частей полученного раствора определяют сульфатную серу, алюминий, железо, кальций, магний и щелочные металлы методами, не отличающимися существенно от описанных выше.

Для определения закисного железа отбирают отдельную навеску, растворяемую в разбавленной серной кислоте. Определение железа перманганатом калия производят без отделения нерастворимого остатка.

Нерастворимый остаток прокаливают, взвешивают и анализируют, в случае необходимости, отдельно. Анализ ведут так, как принято для анализа силикатов.

3. АНАЛИЗ СУЛЬФАТОВ, НЕ РАСТВОРИМЫХ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

Не растворимые или лишь частично растворимые в соляной кислоте сульфаты анализируют путем сплавления навески с содой (четыrehкратным ее количеством). Сплав выщелачивают водой, не растворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой. Нерастворимый остаток и содовую вытяжку анализируют отдельно.

Анализ нерастворимого остатка

Не растворимый в воде остаток смывают водой в фарфоровую чашку, фильтр промывают вначале разбавленной соляной кислотой, а потом водой, собирая раствор в ту же чашку, высушивают, озоляют и прокаливают; золу фильтра вносят также в чашку с раствором.

Солянокислый раствор выпаривают досуха и отделяют, как обычно, осадок кремневой кислоты; его отфильтровывают, промывают и сохраняют (1-й осадок SiO_2). Можно выделить кремневую кислоту коагуляцией ее желатиной, как описано в разделе «Силикаты». Из фильтрата осаждают аммиаком (по метиловому красному) гидроокиси алюминия и железа (если нужно, предварительно прибавляют немного азотной кислоты для окисления железа). Осадок переосаждают, отфильтровывают, промывают и сохраняют (1-й осадок R_2O_3). Наконец, в фильтрате после отделения гидроокисей обычными методами определяют кальций и магний.

Анализ содовой вытяжки

Содовую вытяжку подкисляют соляной кислотой и выпаривают раствор в фарфоровой чашке досуха. Отделяют обычными способами кремневую кислоту (2-й осадок SiO_2) и гидроокись алюминия (2-й осадок R_2O_3). В фильтрате, подкисленном соляной кислотой, осаждают сульфат-ион хлоридом бария.

Осадки кремневой кислоты (1-й и 2-й) прокаливают, взвешивают, производят контрольное выпаривание с плавиковой и серной кислотами, прокаливают и вновь взвешивают. Остаток после выпаривания кислот сплавляют с небольшим количеством соды, сплав растворяют в соляной кислоте и осаждают аммиаком гидроокиси алюминия и железа (3-й осадок R_2O_3). Три фильтра с осадками гидроокисей сжигают, прокаливают осадки и взвешивают. Железо и титан определяют из этого осадка (переведя его в раствор сплавлением с пиросульфатом калия) или из отдельных навесок так, как это принято для силикатов. По разности вычисляют процентное содержание окиси алюминия.

Для определения щелочных металлов применяют один из методов, рекомендуемых для силикатов.

ЛИТЕРАТУРА

См. раздел «Природные соли», стр. 215.

ФОСФАТЫ

1. ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

95% всего фосфора земной коры связано с кальцием и представлено минералом *апатитом* — кальциевой солью ортофосфорной кислоты, содержащей фтор или хлор. Иногда галоген частично замещен гидроксильной группой или карбонат-ионом. Кальций может быть частично замещен марганцем, закисным железом, магнием. Апатитовые породы нередко заключают в небольшом количестве фосфаты редкоземельных элементов.

Апатит широко распространен в качестве акцессорного минерала, в рассеянном состоянии в малых и весьма малых количествах входящего в состав изверженных пород, кристаллических сланцев и осадочных образований. Местные концентрации его в земной коре имеют иногда магматическое, а гораздо чаще осадочное происхождение. Крупнейшее Хибинское (Кольский полуостров) месторождение представляет пример первого типа концентрации апатита, который связан здесь с массивами нефелиновых сиенитов.

Многочисленные месторождения второго типа, обязанные происхождением выпадению из морской воды, носят название месторождений *фосфоритов*. Фосфориты являются сложным минеральным комплексом.

Из сопутствующих апатиту минералов отметим кварц, опал, халцедон, слюды. Содержание этой группы минералов в апатитах колеблется в широких пределах — от 2 до 80%. Также значительно колеблется содержание глауконита, кальцита, доломита, лимонита — от долей процента до 20—30%. К второстепенным компонентам, содержание которых не превышает обычно 2—5%, а чаще выражается долями процента, относятся полевые шпаты, каолинит, шамуазит, шприт. Обычными компонентами являются органические вещества — битумы, гуминовые кислоты и т. д., содержание которых колеблется от долей процента до 2—3%.

Из других фосфатов отметим фосфаты железа — *вивианит* $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, часто встречающийся в бурых железняках, продукт его окисления *керченит* $(\text{FeOH})_2(\text{Mn, Ca, Mg})(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и фосфаты редкоземельных элементов — *монацит*, *ксенотим* (см. «Редкоземельные элементы»).

II. КАЧЕСТВЕННОЕ ПОЛЕВОЕ ОПРОБОВАНИЕ ПОРОД НА ПРИСУТСТВИЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Определение фосфорной кислоты основано на образовании желтого осадка фосфомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, получающегося при взаимодействии фосфорной кислоты с молибдатом аммония¹ в азотнокислой среде.

Ход анализа. Кусок породы с поверхности очищают от пыли и посторонних примесей. Затем перочинным ножом соскабливают с различных мест небольшое количество порошка (по возможности всегда одинаковое, помещающееся на кончике ножа) в фарфоровую чашку. К пробе добавляют раствор молибдата аммония в азотной кислоте до прекращения вскипания 2—3 капли.² Реакцию проводят при температуре не ниже 8°.

Ориентировочная оценка содержания фосфорной кислоты производится по шкале, приведенной в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Шкала для ориентировочной оценки содержания фосфорной кислоты

P_2O_5 , %	Наблюденные изменения в пробе
Отсутствует	Никаких изменений
0,01—0,5	Через 1—2 мин. после прибавления реактива появляются отдельные желтые крупинки
0,5—3	Выпадает очень небольшой, но ясно видимый осадок тотчас же после приливания реактива
3 и выше	Тотчас выпадает обильный желтый осадок

III. ПОДГОТОВКА ОСНОВНОЙ КИСЛОТНОЙ ВЫТЯЖКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА

Апатит легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Некоторые из сопутствующих ему минеральных составляющих породы при кислотной обработке полностью переходят в раствор (кальцит, сидерит, лимонит, доломит и т. д.), другие неполно разлагаются кислотами (глауконит), а третьи практически вовсе не растворимы в кислотах (полевые шпаты, кремнезем, каолинит, диоксид и т. д.).

¹ Аналогичную реакцию дают арсенаты.

² В случае карбонатных пород и образования зеленой окраски (в присутствии закиси железа и органического вещества) рекомендуется увеличить количество молибденового реактива до 5—6 капель.

Приготовление реактивов указано при количественном определении фосфорной кислоты, стр. 242.

Обычным методом анализа является разложение навески кислотами, отделение не растворимого в кислотах остатка и аналитическое определение компонентов, перешедших в кислотную вытяжку. Нерастворимый остаток, если его состав представляет интерес, анализируют обычными методами силикатного анализа.

В зависимости от цели анализа разложение ведут 10% растворами HNO_3 или HCl или же смесью концентрированных кислот — соляной и азотной (5:1). В последнем случае будет полностью окислена сера пирита и в наибольшей мере разложены трудно разлагаемые кислотами компоненты породы.

Если интересует общий состав породы, нерастворимый остаток сплавляют с содой и раствор сплава, после выделения кремневой кислоты, присоединяют к основному кислому раствору.

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной породы (1—2 г) помещают в стакан емкостью 250 мл, смачивают несколькими миллилитрами воды и осторожно приливают 25 мл конц. HCl и 25 мл HNO_3 (1:1). Если предполагают определять кремнезем из нерастворимого остатка, то рекомендуется производить кислотную обработку навески в присутствии 0.5 г H_3BO_3 для удаления фтора в форме трехфтористого бора. Раствор нагревают, время от времени перемешивая. После получасового нагревания его разбавляют горячей водой, дают некоторое время постоять и фильтруют через беззольный фильтр средней плотности (белая или желтая лента).

Если порода включает разлагаемые кислотами силикаты (что в большинстве случаев имеет место), то рекомендуется к горячему кислому раствору ($\sim 60^\circ$) прибавить 1—2 мл свежеприготовленного 1% раствора желатинны (или 2—3 капли 10% раствора из ампулы) для коагуляции кремневой кислоты.

Если при основной кислотной обработке прибавлялась борная кислота для удаления фтора, избыток бора необходимо удалить в виде борнометилового или борноэтилового эфира. Для этого к выпаренной досуха в фарфоровой чашке кислотной вытяжке приливают около 20—30 мл насыщенного раствора сухого хлористого водорода в абсолютном метиловом или этиловом спирте и выпаривают на водяной бане до полного удаления эфира и спирта. Неполнота удаления бора сказывается при последующих определениях кремневой кислоты, при обработке ее фтористоводородной и серной кислотами и определении алюминия по разности.

Вытяжки, полученные после выделения кремневой кислоты, присоединяют к основной кислотной вытяжке (или анализируют отдельно). Раствор помещают в мерную колбу, по охлаждении доливают до метки водой и тщательно перемешивают. Нерастворимый остаток промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Фильтр с осадком подсушивают в термостате, помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно озоляют и прокаливают при возможно более высокой температуре до постоянного веса.

IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

При анализе фосфоритов, магматических апатитовых руд и концентратов основным является определение фосфора.

Ниже приводятся некоторые методы определения фосфора в природных фосфатах.¹

1. СТАНДАРТНЫЙ ВЕСОВОЙ ЦИТРАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА:

При этом методе фосфат-ион осаждается магниезильной смесью в форме $MgNH_4PO_4$ в присутствии лимоннокислого аммония, препятствующего осаждению алюминия, железа, титана и кальция. При последующем прокаливании $MgNH_4PO_4$ образуется пирофосфат магния.

Ход анализа. Аликвотную часть (25—50 мл) основного раствора, полученного кислотным разложением навески, помещают в стакан емкостью 200—250 мл, приливают 10—15 мл 50% раствора лимоннокислого аммония² и нейтрализуют раствором аммиака по фенолфталеину. Если при этом выпадает коллоидальный осадок, что свидетельствует о недостатке лимонной кислоты, — его растворяют прибавлением возможно меньшего количества соляной кислоты, приливают новую порцию раствора лимоннокислого аммония и вновь нейтрализуют раствором аммиака. Раствор при этом должен оставаться прозрачным. Только в случае значительного содержания магния в породе возможно выпадение небольшого кристаллического осадка фосфата магния. К подготовленному раствору медленно при помешивании приливают 30 мл аммиачного раствора магниезильной смеси,⁴ через несколько минут добавляют 25 мл 25% раствора NH_4OH и оставляют на ночь. Осаждение можно ускорить непрерывным перемешиванием раствора. Если есть основание опасаться выпадения вместе с фосфатом магния также и кремневой кислоты (например, когда порода богата легкоразлагаемыми силикатами), то осадок следует переосадить. Осадок отфильтровывают через плотный бумажный фильтр (синяя лента) и промывают 100—150 мл 2,5% раствора NH_4OH . Фильтр с осадком переносят во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно подсушивают и медленно озоляют, затем прокалывают в муфеле и взвешивают.

Переводный множитель $Mg_2P_2O_7$ на P_2O_5 — 0,6379.

¹ Весовой метод определения малых количеств фосфора — см. раздел «Железо и его руды».

² ГОСТ 3277 — 46.

³ 500 г лимонной кислоты растворяют в 580 мл 25% раствора NH_4OH и по охлаждению доводят водой до 1 л.

⁴ См. раздел «Препаративная работа», стр. 66.

2. ВЕСОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА В ВИДЕ ПИРОФОСФАТА МАГНИЯ ПОСЛЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ФОСФОМОЛИБДАТА АММОНИЯ

При этом методе фосфат-ион осаждают в кислом растворе в виде комплексного фосфомолибдата аммония и затем переосаждают в виде магний-аммонийфосфата; после прокаливании осадка взвешивают пирофосфат магния.

Метод является наиболее точным и применяется при контрольных и арбитражных анализах.

Мы приводим вариант метода с осажждением фосфат-иона нейтральным раствором молибдата аммония. Преимущества этого варианта заключаются в скорости проведения определения и легкости расчета количеств реактивов, необходимых для осаждения фосфат-иона.

Ход анализа. Навеску 0,4—1 г фосфорита прокамливают для удаления органических веществ, растворяют в азотной кислоте и выделяют нерастворимый остаток. Фильтрат помещают в мерную колбу

емкостью 250 мл, доводят водой до метки и берут для определения аликвотную часть раствора (не более 50 мл) с таким расчетом, чтобы содержание пятиокси фосфора не превышало 0,1 г.

Осаждение производят нейтральным 3% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в присутствии нитрата аммония и азотной кислоты.

Количества вводимых реагентов, в зависимости от

предполагаемого содержания фосфат-иона (в пересчете на пятиокись фосфора), приведены в табл. 2.

Раствор помещают в стакан емкостью 400 мл, прибавляют нитрат аммония и азотную кислоту (если последней в растворе недостаточно), нагревают почти до кипения и при постоянном перемешивании вливают тонкой струей раствор молибдата аммония, тоже нагретый почти до кипения. Сейчас же выделяется желтый осадок фосфомолибдата аммония. Раствор сильно перемешивают и оставляют (лучше на водяной бане) до полного просветления. Прозрачную жидкость сливают через фильтр, осадок промывают 2—3 раза декантацией 5% раствором NH_4NO_3 в 4% (по объему) растворе HNO_3 и растворяют в 10% NH_4OH . Затем прибавляют 20 мл 35% раствора NH_4NO_3 , 2—3 мл 3% раствора молибдата аммония, нагревают, и, прибавляя по каплям азотную кислоту, вновь осаждают фосфомолибдат аммония.

ТАБЛИЦА 2

Объемы реагентов для осаждения фосфат-иона, мл

Содержание P_2O_5 , г	3% $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	35% NH_4NO_3	35% HNO_3
0,1	120	30	19
0,01	15 30	20 40	10
0,005	15	20	10
0,002	10	15	5
0,001	10	15	5

После выделения осадка прибавляют еще 5—6 мл HNO_3 . Через час осадок отделяют, растворяют в аммиаке и нейтрализуют соляной кислотой, пока образующийся в момент приливания желтый осадок не будет растворяться медленно. Тогда к раствору прибавляют избыток кислой магниевой смеси и по каплям приливают разбавленный аммиак, сильно перемешивая раствор. Когда главная масса кристаллического осадка выделится, добавляют концентрированный раствор аммиака из расчета 10 мл на каждые 100 мл раствора. Если в начале осаждения выпадает аморфный осадок, раствор энергично перемешивают до наступления кристаллизации, не прибавляя избытка аммиака. В том случае когда осадок остается аморфным, его следует растворить в соляной кислоте и осадить снова. Кристаллическому осадку дают отстояться, отфильтровывают его, растворяют в соляной кислоте и переосаждают аммиаком, добавив 2—3 мл магниевой смеси. Осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором NH_4OH , осторожно озоляют и прокаливают в фарфоровом тигле (стр. 94). Для пересчета на пятиокись фосфора вес осадка умножают на 0,6379.

При анализе фосфатов железа навеску растворяют в соляной кислоте, так как после прокаливания соли железа плохо растворяются в азотной кислоте. Солянокислый раствор выпаривают почти досуха и добавляют азотную кислоту; далее анализ ведут как указано выше.

3. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА¹

При этом методе фосфат-ион осаждают в кислом растворе молибдатом аммония в виде комплексного фосфомолибдата аммония состава $(\text{NH}_4)_3(\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$; осадок отфильтровывают и растворяют в определенном объеме титрованного раствора щелочи. Избыток щелочи, не вошедший в реакцию, оттитровывают обратно раствором кислоты.

Приводимый ниже вариант объемного молибденового метода определения фосфора применим только при анализе природных фосфатов и не применим при малом содержании фосфора. Другой вариант объемного метода описан в разделе «Железо и его руды», стр. 327.

Ход анализа. Для определения берут аликвотную часть основного кислого раствора с таким расчетом, чтобы в ней содержалось не более 0,05 г P_2O_5 . Раствор помешают в коническую колбу емкостью 250 мл, доливают водой до 50 мл, нейтрализуют аммиаком, подкисляют 10 мл HNO_3 (уд. вес 1,2) и прибавляют 5 мл 25% раствора NH_4OH .² Содержимое колбы перемешивают,³ прибавляют

¹ ГОСТ 5716—51.

² Вместо кислоты и аммиака можно добавить 2—3 г NH_4NO_3 .

³ Если определение производят при температуре 30° и выше, рекомендуется прибавить 1—2 мл 50% раствора лимоннокислого аммония.

50 мл молибденовой жидкости и встряхивают в течение 30 мин. По окончании встряхивания дают осадку осесть, фильтруют через плотный фильтр, промывают осадок 3—4 раза 1% раствором HNO_3 , а затем насыщенным раствором фосфомолибдата аммония до тех пор, пока для нейтрализации 25 мл промывных вод будет расходоваться не более 0,1 мл 0,1 н. NaOH . После этого фильтр с осадком переносят в колбу, где производилось осаждение, приливают 100 мл дистиллированной воды, освобожденной кипячением от углекислого газа, и растворяют осадок в 0,324 н. растворе KOH , не содержащем карбонатов, прибавляя щелочь в избытке (3—5 мл). Фильтр разрывают стеклянной палочкой на мелкие части и избыток щелочи титруют 0,324 н. раствором H_2SO_4 в присутствии фенолфталеина.

Концентрации титрованных растворов подобраны так, что разность между числом миллилитров щелочи и кислоты, израсходованных при титровании, непосредственно указывает на количество пятиокиси фосфора в миллиграммах, так как 1 мл 0,324 н. KOH точно соответствует 1 мг P_2O_5 в фосфомолибдате аммония

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{(V_1 - V_2) 0,001 \cdot 100}{a} = \frac{(V_1 - V_2) 0,1}{a}$$

где V_1 — объем едкого кали, пошедший на растворение осадка, мл;
 V_2 — объем серной кислоты, пошедший на обратное титрование, мл;
 a — навеска, отвечающая взятому для анализа объему вытяжки, г.

Реактивы

1. *Водный раствор фосфомолибдата аммония, насыщенный на холоду.* Соль готовят осаждением химически чистого фосфата щелочного металла или фосфорной кислоты молибдатом аммония и тщательно отмывают водой от азотной кислоты. Для нейтрализации 25 мл насыщенного раствора этой соли в присутствии фенолфталеина должно расходоваться не более 0,1 мл 0,324 н. раствора KOH . При хранении раствор может изменить свою кислотность, поэтому необходимо ее проверять.

2. *Молибденовая жидкость.* 1 л 15% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ вливают при постоянном помешивании в 1 л HNO_3 (уд. вес 1,2). После двухдневного стояния реактив готов для употребления.

3. *Азотная кислота* — 1% раствор. 11 мл конц. HNO_3 разбавляют водой до 1 л.

4. *Азотная кислота* — уд. вес 1,2. 424 мл конц. HNO_3 разбавляют водой до 1 л.

5. *Серная кислота* — 0,324 н. раствор. 324 мл 1 н. раствора H_2SO_4 разбавляют водой до 1 л.

Проверку титра лучше вести по навескам буры. Навеска буры в 0,6178 г соответствует 10 мл 0,324 н. H_2SO_4 (титрование по метиловому оранжевому).

6. *Едкая щелочь* — 0,324 н. раствор. 324 мл 1 н. раствора KOH или NaOH (не содержащего карбоната) разбавляют водой до 1 л.

Упрощенный вариант объемного определения фосфора. Навеску 1—2 г тонкоизмельченной руды обрабатывают в стаканчике емкостью 200 мл при осторожном нагревании в течение 5—10 мин. 20—25 мл 10% раствора HCl . К теплomu разбавленному раствору прибавляют 2—3 капли 1% раствора желатинны и содержимое стакана (вместе с осадком) переносят в мерную колбу. По охлаждению доводят объем раствора в колбе до метки водой и тщательно переме-

шивают. Затем отбирают пипеткой, не взмучивая осадка, 10—15 мл раствора и помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до 25 мл, прибавляют 2,5 г твердого NH_4NO_3 , перемешивают до полного растворения соли и приливают 40 мл «молибденовой жидкости». Содержимое конической колбочки встряхивают в течение 5 мин. По окончании взбалтывания дают осадку осесть (5—10 мин.), фильтруют и в дальнейшем поступают так, как указано на стр. 241.

4. ИОНООБМЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

Солянокислый раствор фосфатной руды пропускают через колонку, заполненную Н-катионитом, удерживающим катионы; анионы, в том числе и фосфат-ионы, проходят через колонку. Фильтрат, имеющий резко кислую реакцию, нейтрализуют раствором едкой щелочи до $\text{pH} = 4,6$; при этом фосфорная кислота переходит в однозамещенную соль (NaH_2PO_4). Последующим титрованием до величины $\text{pH} = 9,1$ однозамещенный фосфат переводят в двухзамещенный Na_2HPO_4 .

Ход анализа. Тонкоизмельченную навеску (порядка 0,2 г) фосфорной руды переносят в стакан емкостью 150 мл, приливают 15—20 мл 5% раствора HCl , покрывают часовым стеклом и кипятят 15 мин.

После охлаждения содержимое стакана разбавляют приблизительно до 100—120 мл водой¹ и пропускают раствор через адсорбционную колонку с Н-катионитом (рис. 1).

На трубку колонки сверху помещают воронку с фильтром для отделения нерастворимого остатка, полученного после кислотного разложения навески. Фильтрат собирают в коническую колбу емкостью 300—350 мл. Фильтрацию испытуемого разбавленного раствора через катионит производят со скоростью не более 5—10 мл в минуту.

Затем стакан и фильтр промывают несколько раз небольшими порциями холодной воды, чтобы объем промывных вод составлял примерно 100—150 мл и общий объем фильтрата не превышал 230—250 мл.

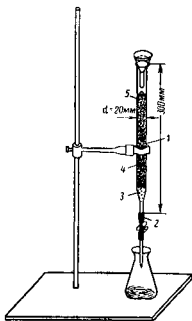


Рис. 1. Адсорбционная колонка

¹ Можно также взять аликвотную часть основной кислотной вытяжки с соответствующим разведением до кислотности не выше 1% HCl .

К полученному фильтрату прибавляют 3 капли индикатора метилового красного и по каплям концентрированный раствор щелочи до перехода окраски в желтый цвет. Затем осторожно прибавляют вначале однонормальный, а под конец децинормальный раствор соляной кислоты до перехода окраски индикатора из желтой в слегка розовую ($\text{pH} = 4,62$).¹ После этого прибавляют 1 каплю фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором щелочи до покраснения раствора ($\text{pH} = 9,1$).

Число миллилитров щелочи, пошедшее на титрование, пересчитывают на содержание пятиоксида фосфора в образце.

Содержание пятиоксида фосфора рассчитывают по формуле

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{VK 0,0071 \cdot 100}{a}$$

где V — объем 0,1 н. щелочи, пошедший на титрование, мл;

K — отношение нормальности раствора щелочи к точно 0,1-нормальному;

0,0071 — вес пятиоксида фосфора, отвечающий 1 мл 0,1 н. раствора NaOH , г;

a — навеска, г.

Подготовка адсорбционной колонки

Адсорбционная колонка (рис. 1) представляет собой стеклянную трубку 1 длиной 30—35 см и диаметром 1,5—2 см с оттянутым концом, на который надевают резиновую трубку 2 с винтовым зажимом и стеклянным капилляром для регулирования скорости фильтрации.

В оттянутый конец трубки помещают небольшой слой ваты (тампон) 3 и колонку заполняют 30—35 г зерненого катионита 4 (фракция 0,25—0,5 мм). В верхний конец трубки помещают кружок фильтровальной бумаги с грузиком 5 (стеклянные бусы, кусочек трубки и др.).

Заполненную катионитом (СБС, вофатитом, эспатитом, КУ-1 и др.) адсорбционную колонку предварительно промывают 100—150 мл 5% раствора HCl (для зарядки катионита H -ионами), а затем водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

Адсорбционную колонку, наполненную катионитом с большой емкостью поглощения, можно применить для 5—6 анализов, после чего катионит нужно регенерировать 5% раствором HCl .

5. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

Колориметрические методы удобны для определения фосфора при малых его содержаниях в бедных рудах, хвостах обогащения и т. д.

Здесь приводится метод молибденовой сини и метод, основанный на восстановлении фосфоромолибденового комплекса метолом.

В разделе «Силикаты» описан метод колориметрического определения малых количеств фосфора, основанный на измерении интенсивности окраски фосфорованадиевомолибденового комплекса. Этот метод позволяет производить определение фосфора без предвари-

¹ При уточненном титровании рекомендуется точку нейтрализации $\text{pH} = 4,6$ установить потенциометрическим титрованием.

IV. Методы определения фосфора

тельного отделения железа и дает очень хорошие результаты. Метод применяется также и при определении фосфора в железных рудах.

Метод молибденовой сини (Цинцадзе-Марковой)

Метод основан на том, что раствор молибденовой сини, не содержащий восстановителя, в присутствии фосфат-иона после 15—20-минутного нагревания приобретает устойчивую синюю окраску, сохраняющуюся 7—10 дней. В пределах содержания пятиокси фосфора 0,02—0,30 мг в 100 мл окраска подчиняется закону Бера. Такую же устойчивую окраску дает арсенат-ион. Определению мешает присутствие железа (если содержание его больше 1 мг на 100 мл раствора), нитрат-ион, фтор- и бром-ионы, а также органические кислоты.

Ход анализа. Отбирают аликвотную часть основного кислого раствора с таким расчетом, чтобы в ней содержалось 0,05—0,25 мг P_2O_5 . Раствор помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 5 капель раствора α -динитрофенола и дальнейшие операции производят так, как это описано ниже для приготовления шкалы стандартных растворов. Концентрацию пятиокси фосфора устанавливают с помощью калибровочного графика.

Приготовление шкалы стандартных растворов

В качестве исходного вещества для приготовления стандартных растворов применяют однозамещенный фосфат калия, перекристаллизованный, промытый метиловым спиртом и высушенный над серной кислотой.

Навеску 1,9167 г KH_2PO_4 растворяют в воде в мерной литровой колбе, прибавляют 10 мл 1 н. раствора H_2SO_4 и доливают колбу водой до метки. Полученный раствор, в 1 мл которого содержится 1 мг P_2O_5 , разбавляют в двукратной мерной колбе в сто раз, получая второй раствор, содержащий 0,01 мг P_2O_5 в 1 мл.

Далее в серию мерных колб емкостью 100 мл вводят заданные объемы того же (разбавленного) раствора с расчетом получения шкалы растворов с содержанием от 0,02 до 0,25 мг с интервалами в 0,02 мг. Добавляют в каждую колбу по 5 капель насыщенного водного раствора α -динитрофенола в качестве индикатора, нейтрализуют 2% раствором NH_4OH до появления желтого оттенка, а затем обесцвечивают раствор разбавленной серной кислотой. Приливают 5 мл разбавленного в 10 раз раствора молибденовой сини (приготовление см. ниже), перемешивают раствор, приливают 90—95 мл горячей воды и оставляют стоять на полчаса. По охлаждению растворов доливают колбы водой до метки. Изменяя интенсивность окрасок с помощью фотоколориметра, вычерчивают калибровочный график.

Приготовление раствора молибденовой сини

В колбу из жаростойкого стекла емкостью 1 л наливают 505 мл 25 н. H_2SO_4 , нагревают до кипения и, сняв колбу с огня, вносят в нее небольшими порциями 20,01 г MoO_3 , содержащего не менее 99,5% MoO_3 . По растворении молибденового ангидрида раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 600 мл и доливают водой до метки. 250 мл изготовленного таким образом раствора (раствор 1), помещают в литровую колбу, добавляют 0,89 г порошкообразного металлического молибдена и очень осторожно нагревают до кипения. Кипячение продолжают в течение 15 мин., время от времени взбалтывая раствор. По охлаждении декантируют раствор в мерную колбу емкостью

250 мл, разбавляют водой почти до метки, снова охлаждают и доводят до метки водой (раствор 2). 5 мл раствора 2 разбавляют водой до 50 мл и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 . Затем раствор 1 смешивают с раствором 2 в таком соотношении, чтобы при титровании 5 мл смеси расходовалось ровно 5 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 . Реактив должен быть 25 н. по серной кислоте. Кислотность его проверяется титрованием раствором щелочи, для чего отбирают пипеткой 5 мл реактива и разбавляют в мерной колбе емкостью 500 мл. На титрование 10 мл этого разбавленного раствора должно пойти 24,9—25,1 мл 0,1 н. раствора NaOH . Реактив можно хранить до 4 лет (по данным Цинцадзе).

Определение фосфора в растворах, содержащих железо

Как указывалось на стр. 245, метод колориметрического определения фосфора требует отсутствия в растворе солей окиси железа или весьма малого их содержания.

Железо можно отделить с помощью катионитов. Если фосфор определяется колориметрическим методом, размеры адсорбционной колонки могут быть несколько уменьшены: высота колонки 15—30 см, а количество катионита 10—30 г.

Ход анализа. Аликвотную часть основного кислого раствора (10—20 мл) помещают в стакан и обрабатывают раствором щелочи так, чтобы раствор заключал не более 1% кислоты. Далее раствор разбавляют до 30—35 мл водой и фильтруют через колонку со скоростью 10—15 мл в минуту. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 100—200 мл в зависимости от ожидаемого содержания фосфора. Далее из алиquotной части полученного раствора, освобожденного от железа, определяют фосфор колориметрическим методом, описанным выше.

Метод восстановления фосфомолибденового комплекса метолом

Метод основан на измерении интенсивности окраски синего продукта восстановления фосфомолибденового комплекса. Восстановление производится раствором метола и сульфита натрия. Преимуществом метода является возможность определения фосфора в более широком интервале концентраций — от 0,5 до 25 мг P_2O_5 в 100 мл раствора; присутствие железа и мышьяка не мешает определению.

Ход анализа. В мерные колбы емкостью 100 мл отмеривают от 0,5 до 5 мл стандартного раствора фосфата с содержанием от 0,5 до 5 мг P_2O_5 и доводят водой общий объем раствора в каждой колбе до 50 мл. Затем приливают по 5 мл метолового восстановителя и по 10 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в 10 н. растворе H_2SO_4 . Оставляют стоять 10 мин., после чего приливают по 20 мл раствора CH_3COONa , доливают водой до метки, перемешивают и переносят в кювету фотоколориметра.

Испытуемые растворы готовят аналогичным путем. В случае сильноокислых вытяжек рекомендуется произвести обработку их концентрированным раствором щелочи до слабокислой реакции.

Реактивы

1. *Метоловый восстановитель*. 2 г метола и 10 г Na_2SO_3 растворяют в 150 мл воды. К полученному раствору добавляют 600 мл раствора NaHSO_3 (с содержанием 20—22% SO_2)¹ и воды до 1 л, перемешивают и фильтруют.
2. *Раствор ацетата натрия*. 680 г CH_3COONa растворяют в 2 л воды.

6. ПОЛЕВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА С ПОМОЩЬЮ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗВЕШИВАНИЯ

Фосфорная кислота осаждается молибдатом аммония из азотнокислого раствора и в виде комплексного фосформолибдата аммония. Полученный осадок непосредственно взвешивается в жидкости при помощи гидростатических весов Фигуровского (рис. 2) (метод Г. А. Марковой).

По глубине опускания пластинки в измерительном цилиндре (в миллиметрах), пользуясь калибровочной кривой, предварительно полученной на стандартных растворах, вычисляют процентное содержание пятиоксида фосфора.

Ход анализа. Для получения калибровочной кривой точной градуированной пипеткой отбирают 2 и 6 мл² стандартного раствора фосфата и помещают в конические колбы емкостью 200—250 мл. Прибавляют по 20 мл 10% раствора HNO_3 и около 2,5 г NH_4NO_3 и перемешивают до полного растворения соли. Затем прибавляют по 1 капле 10% раствора желатин (или 1 мл свежеприготовленного 1% раствора желатин) и 40 мл «молибденовой жидкости». Содержимое колбочек острым вращением в течение 5 мин. перемешивают, после чего оставляют на 15 мин. в покое. Растворы с осадком фосформолибдата аммония из конических колб переносят в измерительные цилиндры / с миллиметровыми шкалами (рис. 2). Осадки из колб вымывают небольшими порциями воды, после чего содержимое цилиндров доводят точно до определенного объема (100 мл). Цилиндры закрывают резиновыми пробками и путем 5-кратного переворачивания перемешивают.

Приоткрыв пробку цилиндра, быстро опускают в него подвеску 2, заранее помещенную на крючке стеклянного или металлического шпнца 3, ставят цилиндр на центрированную подставку, отмечают на миллиметровой шкале начальную точку пластинки и замечают время. При погружении подвески пластинка 4 должна находиться на глубине 13—14 см от поверхности жидкости.

По истечении 5 мин. отмечают на сколько миллиметров опустилась пластинка подвески. На основании полученных данных вычерчивают кривую зависимости между глубиной погружения пластинки (в миллиметрах) и содержанием пятиоксида фосфора (рис. 3).

Полученной кривой можно пользоваться только при точном соблюдении указанных условий определения.

При изменении условий опыта или замене даже одной аппаратурной детали кривую необходимо проверить на стандартных растворах фосфата или на образце породы с известным содержанием фосфора.

Пользуясь калибровочной кривой, можно быстро ориентировочно определить содержание в породе пятиоксида фосфора. Для этого навеску тонкоизмельченной воздушно-сухой³ породы 0,25—1 г помещают в фарфоровую чашку (диаметром 6—7 см) или стакан емкостью 50—70 мл. Затем приливают из мерного цилиндра

¹ Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1955, стр. 397.

² Опыт показывает, что для количеств 1—60 мг P_2O_5 между результатами гидростатического взвешивания и содержанием пятиоксида фосфора в растворе существует линейная зависимость. Поэтому в полевых условиях вместо построения калибровочной кривой можно нанести на график всего две точки и соединить их прямой.

³ Увлажненные образцы подсушивают на солнце или на тепловой плитке, но при температуре, не превышающей 100°.

точно 20 мл 10% раствора HNO_3 , перемешивают стеклянной палочкой или легким вращением в течение 2—3 мин и оставляют для отстаивания и полного разложения фосфата на 10—15 мин. Прозрачную жидкость, не взмучивая осадка, сливают в коническую колбу емкостью 200—250 мл. К оставшемуся осадку приливают 10—15 мл воды, снова перемешивают, отстаивают и сливают в коническую колбу. В случае плохо отстаивающихся осадков воду приливают

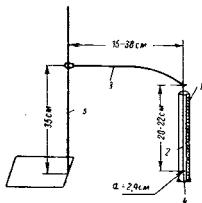


Рис. 2. Схема установки гидростатических весов

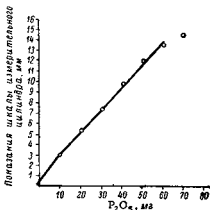


Рис. 3. Калибровочная кривая

и сливают 2—3 раза. К объединенному раствору в конической колбе прибавляют 2,5 г NH_4NO_3 , перемешивают до полного растворения соли и далее поступают так, как в случае стандартных растворов для получения калибровочной кривой.

При высоком содержании фосфора в породе навеску пробы необходимо уменьшить до 0,25 г, так как применяемые концентрации реактивов и чувствительность шкалы гидростатических весов рассчитаны на содержание не более 0,1 г P_2O_5 .

При изменении навески образца до 0,5 г содержание пятиоксида фосфора, указанное в калибровочной кривой (рис. 3), умножают на 2, а при навеске в 0,25 г на 4.

Реактивы

1. Стандартный раствор фосфата с содержанием 10 мг P_2O_5 в 1 мл. 1,9167 г однозамещенного фосфата калия (KH_2PO_4) растворяют в прокипяченной дистиллированной воде, прибавляют 4 мл H_2SO_4 (1:1) и доводят объем раствора водой до 100 мл.

2. Азотная кислота — 10% раствор. 14 мл HNO_3 уд. веса 1,36 разбавляют водой до 100 мл.

3. «Молибденовая жидкость». 150 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ растворяют в 1 л воды. По охлаждению раствор вливают небольшими порциями при непрерывном перемешивании в 1 л HNO_3 уд. веса 1,2 (424 мл конц. HNO_3 разбавляют водой до 1 л). После двухдневного стояния реактив готов для употребления.

Аппаратура (рис. 2)

1. Измерительный цилиндр 1 на 100 мл с наклеенной шкалой из миллиметровой бумаги.

2. Стеклянная подвеска 2 длиной 20—22 см с пластиной 4 диаметром 24 мм. Легко может быть изготовлена из обычной стеклянной трубочки диаметром

Сравнение точности различных методов определения фосфора
(абсолютные и относительные отклонения, ‰)

Характеристика образца	Методы							
	титратный		объемный		колориметрический		полевой гидро- статический	
	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.

По сравнению с методом «двойного осаждения». Содержание P_2O_5 15—25%

Фосфорит Егорьевского месторождения	+ 0,09	+ 0,3	— 0,43	— 1,5				
» Шигровского »	+ 0,1	+ 0,6	+ 0,11	+ 0,6				
» Брянского »	+ 0,16	+ 0,9	+ 0,48	+ 2,8				
» Уральского »	+ 0,51	+ 1,4	+ 0,08	+ 0,2				
Апатит	+ 0,07	0,10	+ 0,31	+ 2,5				

По сравнению с объемным методом. Содержание P_2O_5 5—15%

Конкреция фосфатная					— 0,06	— 5,18		
То же					+ 0,52	+ 5,19		
»					— 0,63	— 7,74		
Фосфорит Полнинского месторождения					— 0,35	— 9,10		
То же					+ 0,55	+ 2,62		
Фосфорит Ленинградского месторождения							— 0,01	— 0,52
То же							+ 0,25	+ 1,24
»							+ 0,03	+ 0,19
»							— 0,12	— 1,57
»							— 0,42	— 3,20

4—5 мм. Трубочку накачивают на пламени газовой горелки и вытягивают. Тонкий конец заканчивают крючком, а утолщенный расплющивают в пластинку со сдвигами загнутыми краями.

3. *Стекланный шпиг* 3 длиной 35—38 см. Изготавливают из обычной стеклянной палочки диаметром 5—6 мм. Раскаленную на газовой горелке стеклянную палочку вытягивают и тонкому концу ее придают форму крючка.

Металлический шпиг (который может быть применен вместо стеклянного) вытягивают из стальной проволоки «серебрянки». Для предохранения от коррозии рекомендуется смазывать шпиг вазелином.

4. *Штатив металлический* 5 с муфточкой для закрепления шпица.

7. СОПОСТАВЛЕНИЕ ДАННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

В табл. 3, составленной на основании большого количества аналитических данных, сопоставлены результаты определения фосфора различными методами. В качестве «истинного» содержания фосфора приняты данные определения его методом «двойного осаждения» (магнезильной смесью после первичного выделения фосфата в виде фосфоромолибдата). Для колориметрического и полевого гидростатического методов результаты сопоставлены со стандартным объемным методом.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ, СОПУТСТВУЮЩИХ ФОСФОРУ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

Кальций осаждают в виде оксалата при $\text{pH}=4$ (индикатор бромкрезоловый зеленый или метиловый оранжевый). В этих условиях соединения железа и алюминия не выпадают в осадок, образуя растворимые комплексные соединения со щавелевой кислотой; фосфат кальция также не осаждается.

Ход анализа. Аликвотную часть (5—10 мл) кислотной вытяжки, полученной разложением навески пробы, помещают в стакан емкостью 400 мл и доливают водой до 50 мл. Прибавляют 10 мл 10% раствора NH_4Cl , 20 мл 5% раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 10 мл 10% раствора CH_3COOH . Смесью разбавляют водой до 300 мл, нагревают до кипения и прибавляют 10 капель 0,05% раствора индикатора бромкрезолового зеленого. Далее приливают из делительной воронки медленно, по каплям, 10% раствор NH_4OH до перехода окраски раствора из желтой в зеленую, что соответствует $\text{pH}=4$. Раствор умеренно кипятят в течение 5 мин. и оставляют на 2 часа в теплом месте. Затем фильтруют через плотный фильтр (синяя лента) и промывают 2—3 раза горячим 0,1% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Для переосаждения осадок оксалата кальция растворяют на фильтре в 20 мл горячей разбавленной 10% HCl , собирая раствор в стакан, в котором производилось первое осаждение. Фильтр тщательно промывают горячей водой, к полученному раствору приливают 3—5 мл 5% раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и нейтрализуют аммиаком, как и при первом осаждении. Раствору с выпавшим осадком дают постоять в теплом месте 2—3 часа, после чего фильтруют через плотный фильтр

и промывают горячей водой. Промытый осадок оксалата кальция обрабатывают разбавленной серной кислотой и освобождающуюся при этом шавелевую кислоту титруют 0,2 н. раствором KMnO_4 .

1 мл 0,2 н. раствора KMnO_4 соответствует 0,0056 г CaO .

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ

После отделения кальция в фильтрате определяют магний обычным методом. Для удержания железа и алюминия в растворе перед осаждением магния (в виде фосфата магний-аммония) необходимо добавить к раствору 2—5 мл 10% раствора лимоннокислого аммония. Осадок фосфата магний-аммония необходимо переосадить.

Более точные результаты можно получить, отделив большую часть кальция в виде сульфата и определив далее магний фосфатным методом из фильтрата после осаждения сульфата кальция.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Широко распространенным методом определения суммы полуторных окислов в фосфатных рудах является прямой уротропиновый метод осаждения в виде фосфатов. Осаждение железа и алюминия в виде фосфатов производится при определенной величине pH (~5,6), что создается уротропиновым буферным раствором или осаждением в присутствии пиридина, позволяющего тоже точно регулировать величину pH. Кроме того, пиридин является хорошим комплексообразователем для некоторых металлов (марганца).

Для определения суммы полуторных окислов 10—20 мл основной кислотной вытяжки кипятят в течение часа, поддерживая объем раствора постоянным путем добавления воды, чем достигается полное удаление фтора. Затем добавляют 20 мл 3% раствора H_3PO_4 , нейтрализуют аммиаком до появления едва заметной мути, которую сейчас же растворяют в нескольких каплях 10% раствора HCl , после чего прибавляют 50 мл 10% раствора NH_4Cl и 50 мл буферного раствора (приготовление см. ниже). Раствор с осадком взбалтывают в течение 1 мин., дают осесть на холоду и отфильтровывают через плотный складчатый фильтр.

Осадок растворяют на фильтре 10% раствором теплой соляной кислоты и фильтр промывают горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан, в котором производилось осаждение. Вторичное осаждение фосфатов полуторных окислов производят следующим образом. К нагретому фильтрату прибавляют 5 мл 3% раствора H_3PO_4 , нейтрализуют аммиаком, появившуюся муть растворяют в нескольких каплях 10% раствора HCl , прибавляют 5—10 мл 40% раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и доводят раствор до кипения. Осадку дают отстояться и отфильтровывают. Промывают горячей водой, содержащей ацетат аммония, озоляют, прокаливают на

обычной горелке или в муфельной печи и взвешивают в виде суммы фосфатов.

Для целей технического анализа можно применить для пересчета на процентное содержание полуторных окислов средний коэффициент 0,48, считая отношение $\text{Fe} : \text{Al}$ равным единице.

Если необходимо отдельно определить содержание окиси железа и окиси алюминия, то нужно определить содержание железа и произвести пересчет окиси железа на фосфат.

Переводный множитель Fe_2O_3 в FePO_4 — 1,89. Вычтя из суммы весов фосфатов вес фосфата железа, находят вес фосфата алюминия.

Переводный множитель AlPO_4 в Al_2O_3 — 0,4178.

Реактивы

1. *Буферный раствор.* 400 г уротропина растворяют в 700—800 мл воды, фильтруют и объем раствора доводят водой до 1 л. Затем приливают 100 мл конц. HCl . Величина pH приготовленного таким образом буферного раствора равняется 5,3—5,4.

2. *Фосфорная кислота* — 3% раствор. 28,5 мл H_3PO_4 уд. веса 1,70 разбавляют водой до 1 л.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА

Железо в фосфатсодержащих рудах присутствует в двух формах — окисной и закисной. Общее содержание железа определяют из 10—50 мл кислотной вытяжки (или раствора после сплавления) объемным или колориметрическим методом.

Объемный метод. В коническую колбу емкостью 250—300 мл помещают отмеренный объем основной кислотной вытяжки и при нагревании осаждают гидроокиси раствором аммиака. Осадок гидроокисей отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте (1:1), собирая фильтрат в ту же колбочку, в которой производилось осаждение. Затем солянокислый раствор доводят до кипения и по каплям прибавляют раствор хлорида олова до обесцвечивания жидкости. В дальнейшем поступают, как указано в разделе «Железо и его руды».

Колориметрический сульфосалициловый метод. Навеску 2—5 г фосфатной породы в стакане емкостью 200 мл разлагают при нагревании 20—50 мл смеси концентрированных кислот ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$). Затем раствор разбавляют горячей водой примерно вдвое и фильтруют в мерную колбу емкостью 250 мл. В случае необходимости определения общего содержания железа нерастворимый в кислотах остаток сплавляют с карбонатом натрия и полученную из сплава вытяжку присоединяют к первой.

Определенный объем испытуемой вытяжки, содержащий 0,05—1 мг Fe_2O_3 , отбирают пипеткой в мерные колбочки и определяют железо, как указано в разделе «Железо и его руды» (стр. 347).

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

При определении суммы полуторных окислов уротропиновым (пиридиновым) методом в виде фосфатов алюминий осаждается совместно с железом, титаном и редкоземельными элементами. Содержание окиси алюминия может быть определено по разности, если содержание других элементов, осаждаемых в этих условиях, известно.

Методы определения алюминия по разности не могут претендовать на особую точность и экспрессность, так как для этого нужно знать содержание железа и титана, а также произвести тщательное отделение кремневой кислоты. Даже незначительные ошибки при определении указанных элементов могут исказить результаты для содержания алюминия, получаемого по разности.

Весовые методы прямого определения алюминия с помощью *o*-оксихинолина, танина или купферона, после отделения железа электролизом с ртутным катодом, приведены в разделе «Железо и его руды». Ниже описывается колориметрический алюминоновый метод определения алюминия.

Алюминон — аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты — образует с солями алюминия яркочерный лак.

Железо необходимо отделить электролизом с ртутным катодом или экстрагированием в виде роданида или купфероната, так как оно тоже реагирует с алюминоном. Большие количества кальция и магния, а также фосфат-ион при содержании последнего до 2 мг в 100 мл определению не мешают.

Ход анализа. Вначале готовят стандартные растворы, для чего в мерные колбы емкостью 100 мл отбирают пипеткой 2, 4, 6, 8, 10 мл стандартного раствора соли алюминия с содержанием 0,01 мг Al_2O_3 в 1 мл. Добавляют воды до 20 мл, затем 5 мл 1 н. раствора HCl, 5 мл 3 н. раствора CH_3COONH_4 и 5 мл 0,1% раствора алюминона. Смесь оставляют на 20 мин., потом прибавляют 0,5 мл 25% раствора NH_4OH и 0,5 мл 5 н. раствора $(NH_4)_2CO_3$ и доводят объем растворов в колбах до метки. После перемешивания определяют окраску с помощью фотоколориметра по возможности быстрее, так как она устойчива только в течение часа.

После того как построен калибровочный график, готовят для колориметрирования испытуемый раствор. Для этого аликвотную часть основной кислотной вытяжки или раствора после сплавления навески помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, нейтрализуют аммиаком до появления легкой мути, добавляют 10 мл 10% раствора H_2SO_4 и доводят объем до метки, затем, для отделения железа, раствор переносят в аппарат для электролиза с ртутным катодом.

Электролиз проводят в течение 40 мин., после чего раствор сливают и охлаждают, затем пипеткой отбирают в мерные колбы емкостью 100 мл такие объемы его, чтобы содержание окиси

алюминия лежало в пределах 0,01—0,1 мг в 100 мл раствора, и добавляют воды до 20 мл. Далее поступают так же, как и в случае стандартных растворов.

Реактивы

1. *Стандартный раствор соли алюминия.* Растворяют 0,6537 г $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ в воде, добавляют 1—2 мл 10% раствора H_2SO_4 и разбавляют водой до 100 мл. 1 мл такого раствора содержит 1 мг Al_2O_3 (концентрацию алюминия проверяют весовым методом, ведя прокалывание окиси алюминия при 1100°).

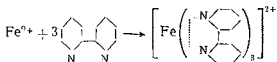
2. *Соляная кислота* — 1 н. раствор. 82 мл HCl уд. веса 1,19 разбавляют до 1 л.

3. *Ацетат аммония* — 3 н. раствор.

4. *Алюмин* — 0,1% водный раствор. После двухчасового стояния реактив готов к употреблению.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА

Лучшим методом для определения двувалентного железа в фосфатных породах является фотоколориметрический метод с применением органического реагента α, α' -дипиридила, образующего в интервале $pH = 3,5—8,5$ с солями двувалентного железа комплексное растворимое в воде соединение, окрашенное в красный цвет [6]



Ионы ферродипиридила отличаются чрезвычайным постоянством состава и большой устойчивостью по отношению к щелочам, кислотам, щелочным сульфидам и кислороду воздуха. Фосфорная кислота, фтор, органические вещества и другие компоненты фосфатных пород не мешают реакции.

Для получения калибровочной кривой приготавливают серию стандартных растворов соли закиси железа. Исходный стандартный раствор закиси железа получают растворением 0,5462 г перекристаллизованной соли Мора $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ в воде, содержащей 10—15 мл 10% раствора H_2SO_4 , и последующим доведением объема до 1 л; 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг FeO . Содержание закиси железа проверяют объемным методом. Из исходного основного раствора разбавлением водой готовят второй раствор с содержанием 0,01 мг FeO в 1 мл.

В мерные колбы емкостью 100 мл приливают второй стандартный раствор с таким расчетом, чтобы содержание закиси железа составляло 0,01—0,25 мг с интервалом в 0,02 мг. Затем в каждую колбу прибавляют по 2 капли индикатора тимолового синего и столько буферного ацетатного раствора, сколько понадобится для перевода окраски индикатора в желтый цвет ($pH = 4,6$). После

этого в каждую колбу прибавляют по 1 мл 0,5% раствора α,α' -дипиридила, слегка взбалтывают раствор, доводят водой до метки и хорошо перемешивают. Через 30—40 мин. окраска достигает максимума и сохраняется очень долгое время (около 4 мес.).

Заготовив в мерных колбах серию окрашенных стандартных растворов и «нулевой» раствор (содержащий все реактивы, кроме анализируемого вещества), приступают к снятию калибровочной кривой.

Ход анализа. Навеску фосфата 0,5—1 г помещают в колбочку емкостью 250 мл, прибавляют 2—3 г Na_2CO_3 , 30—40 мл 20% раствора H_2SO_4 и быстро закрывают пробкой с клапаном Бунзена. Затем содержимое колбы нагревают, кипятят 10—15 мин., охлаждают и, осторожно открывая пробку, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. Колбу доливают до метки водой и содержимое тщательно перемешивают. Из полученной кислотной вытяжки берут определенный объем с примерным содержанием 0,15—0,2 мг FeO в 100 мл.

При высоком содержании закиси железа в исходном материале необходимо разбавить кислотные вытяжки. К анализируемым растворам, помещенным в мерные колбочки емкостью 100 мл, прибавляют 1—2 капли индикатора тимолового синего и приливают буферный ацетатный раствор или раствор буры до перехода фиолетовой окраски в слабожелтую ($\text{pH} = 4,6$). Затем прибавляют 1 мл 0,5% раствора α,α' -дипиридила. Содержимое колбочки взбалтывают, доводят водой до метки и хорошо перемешивают. Через 20—40 мин. окраска раствора достигает максимума и сохраняется в течение суток.

Содержание закиси железа, отвечающее 0,05 мг в 100 мл, является предельным при визуальной колориметрии, так как с меньшим содержанием закиси железа окраска получается слабая и не воспринимается глазом.

При фотоколориметрии чувствительность метода во много раз увеличивается: нижним пределом является 0,01 мг FeO в 100 мл, а верхним пределом — 0,20 мг в 100 мл. Наиболее удобными при работе с фотоколориметром системы Б. В. Михальчука [5] (диск № 4, светофильтры ЖЗС) являются концентрации 0,02—0,25 мг FeO в 100 мл раствора.

Реактивы

1. Раствор α,α' -дипиридила. 5 г дипиридила растворяют в воде с 5—8 мл 0,1 н. раствора HCl и объем доводят водой до 1 л.
2. Индикатор тимоловый синий — 0,04% спиртовый раствор.
3. Буферный ацетатный раствор. 100 мл 2% раствора CH_3COOH смешивают с 100 мл 3% раствора CH_3COONa (не содержащего железа).
4. Раствор буры. 10 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл воды.
5. Раствор фторида натрия. 1 г NaF растворяют в 100 мл воды.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА

Фтор входит в состав фтор-апатита (до 3,5%).

Наиболее пригодным методом определения фтора при анализе фосфатов следует считать метод дистилляции с хлорной и серной кислотами или с серной кислотой (1:1), гарантирующий количественную отгонку фтора в виде H_2SiF_6 в присутствии как аморфной кремневой кислоты, так и больших количеств алюминия, если повысить температуру дистилляции до 170° [3].

В дистилляте фтор определяют объемным методом — титрованием 0,05 н. раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в присутствии индикатора ализаринового красного или со смешанным индикатором — ализариновый красный + метиленовый синий, или же колориметрическим методом с циркон-ализарином. Ход анализа описан на стр. 261.

При определении фтора ториевым методом исходят из навески 0,1—0,3 г; на титрование должно идти не более 4,5—5 мл 0,05 н. раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

Ввиду того, что фтор в фосфатах связан с кальцием в виде CaF_2 , а при анализе весь кальций принято выражать в виде окиси (CaO), то из суммы результатов анализа следует вычесть количество кислорода, эквивалентное фтору, для чего умножают процентное содержание фтора на 0,421.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА

Навеску растворяют в разбавленной азотной кислоте, содержащей нитрат серебра. Образовавшийся осадок отфильтровывают и выделяют из него хлорид серебра обработкой аммиаком и пересаживанием азотной кислотой. Этот метод определения хлора пригоден при невысоком содержании кремнезема в руде. При содержании в пробе значительного количества веществ, не растворимых в азотной кислоте, навеску сплавляют с карбонатом калия-натрия и определяют ион хлора из водной вытяжки (стр. 136).

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Содержание титана и ванадия в фосфатах обычно невелико, поэтому их определяют колориметрическим путем из большой отдельной навески. Сплавления навеску с содой (или едкой щелочью с последующим насыщением водной вытяжки углекислым газом), можно перевести ванадий в водную вытяжку, а титан — в нерастворимый остаток; одновременно титан отделяется от основной массы фосфата. Определение — см. разделы «Титан» и «Ванадий».

Определение щелочных металлов, марганца, угольной кислоты и т. д. производят обычными методами силикатного анализа. Редкоземельные элементы определяют по методу Борнеман-Старынкевич (см. раздел «Редкоземельные элементы»). Воду следует определять прямым путем.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Во всех фосфоритах СССР присутствуют органические вещества, состоящие из битумов, гуминовых кислот и остаточного угля; содержание углерода колеблется от 0,1 до 1%.

Для определения углерода органического вещества удаляют карбонаты обработкой 10% раствором HCl; органическое вещество остается в нерастворимом остатке и может быть определено объемным или весовым путем.

Объемное определение (по Н. В. Тюрину). Нерастворимый остаток отфильтровывают через тигель с пористым дном; органическое вещество в тигле окисляют отмеренным объемом 0,4 н. хромовой кислоты в присутствии катализатора сульфата серебра. Избыток хромовой кислоты оттитровывают 0,2 н. раствором соли закисного железа в присутствии индикатора дифениламина (до перехода окраски раствора из синей в светлозеленую).

Весовое определение. Из большой навески фосфорита заготавливают нерастворимый остаток, в котором сконцентрировано органическое вещество, и сушат его при 60° в токе инертного газа. Из этого материала берут навеску в лодочку и помещают в печь для сжигания (стр. 41).

VI. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ ФОСФАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

При малом количестве материала, что обычно имеет место при анализе отобранных минералов, основные определения можно выполнять из одной навески [1].

Прокаленную навеску растворяют в азотной кислоте и дважды выпаривают в платиновой чашке для выделения нерастворимого остатка. Последний лучше анализировать отдельно. Если нужен валовой анализ образца, в нерастворимом остатке определяют кремнезем (стр. 238), затем остаток после обработки плавиковой и серной кислотами сплавляют с содой, растворяют в азотной кислоте и присоединяют к основному раствору. В растворе отделяют и определяют фосфор (стр. 240). Если количество пятиоксида фосфора больше 0,1 г, лучше осаждать ее в двух стаканах и затем соединить фильтраты. Соединенные фильтраты от обоих осадков выпаривают почти досуха, разбавляют 50 мл воды и отфильтровывают выпавший осадок молибденовой кислоты. Этот осадок должен нацело растворяться в аммиаке и не давать мути с оксалатом аммония; если выпадет осадок, его отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте и присоединяют к раствору. Осадок молибденовой кислоты следует проверить на фосфорную кислоту; для этого его раствор в аммиаке подкисляют азотной кислотой; если выпадает желтый осадок, его переосаждают и присоединяют к основному или выпаривают аммиачный раствор во взвешенной чашке, прокаливают и взвешивают в виде $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ (стр. 327).

Фильтрат после осаждения молибденовой кислоты дважды выпаривают с соляной кислотой; при этом аммонийные соли разрушаются и выпадает еще часть молибденовой кислоты. Осадок отфильтровывают и проверяют на чистоту, как и первый.

Удаление остатков молибдена производят различно в зависимости от количества полуторных окислов. Если их не слишком много, раствор нейтрализуют аммиаком и осаждают сульфидом аммония. Раствор, окрашенный в красный цвет, содержит элементы II аналитической группы вместе с тиосульфатом молибдена; в осадке остаются элементы III группы. Осадок отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте и разделяют элементы III группы обычными методами. Необходимо проверить осадок на содержание кальция, так как при отстаивании осадка может частично выпасть карбонат кальция.

Фильтрат после осаждения сульфидом аммония осторожно подкисляют соляной кислотой и отфильтровывают выпавший вместе с серой сульфид молибдена. При подкислении не следует давать осадку долго стоять, иначе часть сульфида молибдена может раствориться, окрашивая раствор в голубой цвет. Сульфид молибдена растворяют в царской водке и испытывают на кальций оксалатом аммония. В фильтрате от молибдена определяют кальций и магний обычным путем. Иногда апатиты содержат стронций; в этом случае осадок оксалатов прокамливают и анализируют, как указано на стр. 132.

Приведенный метод имеет то преимущество, что одновременно с выделением молибдена достигается разделение элементов II и III групп. Однако при анализе фосфатов железа и алюминия отделение через тиосульфат мало удобно, так как получающийся объемистый осадок фильтруется медленно и окклюдирует часть молибдена и кальция. В этих случаях выделение молибдена ведут в кислом растворе под давлением (стр. 802); фильтрат после осаждения сульфида молибдена кипятят для удаления сероводорода, окисляют азотной кислотой или перекисью водорода и разделяют полуторные окислы, кальций и магний, как в анализе силикатов.

При недостатке материала можно определить из этой же навески редкоземельные элементы. Для этого осадок сульфидов металлов III группы растворяют, удаляют большую часть кислоты выпариванием, разбавляют водой и осаждают редкоземельные элементы щавелевой кислотой; фильтрат дважды выпаривают с азотной кислотой для разрушения щавелевой кислоты и разделяют полуторные окислы обычными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. К методике полного анализа фосфорита. Труды I совещания химиков ГГРУ, Госгеолыздат, 1931.

2. Котяков Ф. И., Ремнев Б. Ф., Буторин Н. П. Анализ кернов нефтяных месторождений. Госоптехиздат, 1948.

3. Маркова Г. А. Зав. лаб., VI, 807 (1937).
4. Маркова Г. А. Зав. лаб., VII, 1360 (1938).
5. Михальчук Б. В. Вестник АН СССР, № 4, 45 (1947).
6. Окпина-Казарикова В. А. Зав. лаб., VII, 1106 (1938).
7. Розанов С. Н., Драгунов С. С. Химический анализ удобрений. Труды НИУИФ, вып. 103 (1933).
8. Тананаев И. В. Новое в весовом и объемном анализе. Труды комиссии по аналитической химии Т. I, 1947.
9. Филиппова А. Г. Зав. лаб., VIII, 98 (1939).
10. Челелевский М. Л., Бруцкус Е. Б. Аналитический контроль суперфосфатного производства. Труды НИУИФ, вып. 114 (1934).
11. Шенцов М. С. Петрография осадочных пород. Госгеолиздат, 1948.

ФТОР И ФТОРИДЫ

1. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из фтористых солей наибольшее значение имеет *флюорит*, или *плавиковый шпат* CaF_2 , содержащий в качестве примесей железо и небольшие количества марганца. В флюорите кальций иногда замещается редкоземельными элементами. Флюорит образуется главным образом при гидротермальных процессах, являясь спутником в месторождениях рудных металлов; имеются также самостоятельные месторождения флюорита промышленного значения. В небольших количествах он встречается в осадочных породах, входит в состав эмали зубов и костяка животных. Флюорит мало растворим в воде и слабых кислотах, заметно растворим в соляной кислоте и полностью разлагается серной кислотой.

Значительно менее распространены фториды алюминия. Из них отметим криолит $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, встречающийся в пегматитах.

Фтор входит также в состав некоторых фосфатов (фтор-апатит) и силикатов. Так, *топаз* $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F, OH}_2$ может содержать до 20% F; содержание фтора в слюдах может достигать до 8,7% (лепидолит), в турмалине — до 1,2% [5]. Присутствие фтора отмечается также в ряде минералов тантала, ниобия и редкоземельных элементов. Подробнее об этих минералах говорится в соответствующих разделах.

II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА

Определение фтора может выполняться весовыми, объемными и колориметрическими методами. При содержании фтора до 3—4% наиболее точными являются колориметрическое определение фтора по изменению окраски цирконализаринового лака и объемное определение титрованием раствором нитрата тория. Определение больших количеств фтора производится осаждением его в виде фторхлористого свинца с последующим объемным или весовым определением.

Весовое определение фтора в виде фторида кальция применяется при высоком содержании фтора и в тех случаях, когда требуется определять и содержание кремневой кислоты.

Определению фтора должно предшествовать его отделение от сопутствующих элементов. Для отделения фтора наиболее удобен метод отгонки его в присутствии кварца с серной или хлорной кислотой в виде кремнефтористоводородной кислоты, впервые предложенный И. В. Тананаевым [8], видоизмененный Виллардом и Винтером [12] и усовершенствованный рядом исследователей [1, 10, 11]. Выделение фтора в виде четырехфтористого кремния менее удобно, так как требует более сложной аппаратуры и полного отсутствия влаги.

Фтор может быть выделен также сплавлением навески с кремнеземом и содой и извлечением сплава водой с постепенным отделением мешающих элементов; этот метод значительно уступает предыдущему в скорости, но является универсальным.

1. ВЫДЕЛЕНИЕ ФТОРА ОТГОНКОЙ В ВИДЕ КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Отгонка фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты производится при $130-150^\circ$ в присутствии кварца и разбавленной хлорной или серной кислоты.

Количественному выделению фтора мешает присутствие больших количеств окиси алюминия и аморфного кремнезема. Для устранения влияния последнего В. В. Данилова [5] предложила навеску спекать с двукратным количеством соды; при обработке спека водой кремневая кислота получается в форме, не способной к полимеризации.

Как показал опыт лаборатории ВИМС [2], в присутствии органических веществ необходимо предварительно обжигать навеску при невысокой температуре.

В 1955 г. Гримальди с сотрудниками [11] предложил сплавлять навеску породы со смесью соды и окиси цинка (на навеску 1 г берется 1,2 г ZnO и 6 г Na_2CO_3). При сплавлении должна быть обеспечена окислительная среда, чтобы не пострадал платиновый тигель.

При последующем выщелачивании сплава водой получается нерастворимый остаток, удерживающий почти весь кремнезем. Фтор отгоняют со смесью 20 мл $HClO_4$ и 2 мл H_3PO_4 при температуре $135-140^\circ$; добавка фосфорной кислоты дает возможность отгонять фтор в присутствии больших количеств алюминия.

Прибор для отгонки фтора (стр. 262) состоит из парообразователя 1, перегонной колбы 2 емкостью 200—250 мл,¹ холодильника 3 и приемника 4. Водяной пар из парообразователя пропускают в перегонную колбу 2 через змеевик, погруженный в обогреваемую масляную баню ($130-135^\circ$). Перегонная колба

¹ Перегонная колба может быть заменена колбой Вюрца, закрытой пробкой с двумя отверстиями (для подачи водяного пара и для термометра). Описание метода отгонки фтора без пропуска водяного пара см. в разделе «Анализ природных вод».

имеет пришлифованную пробку, через которую проходит трубка для подачи пара и отводная трубка, соединенная с холодильником 3. Перегонная колба снабжена термометром 5, вставляемым в особый стеклянный карман. Приемником служит колба или стакан.

Ход анализа. Если проба не содержит разлагаемых кислотами силикатов, то навеску (0,5—1 г) обжигают в фарфоровом тигле при 500° в течение часа (при отсутствии органических веществ

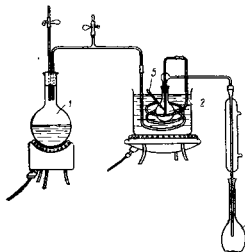
в пробе эта операция опускается). Обожженную навеску переносят в перегонную колбу 2 (рис. 1), в которую помещают 20—30 г стеклянных бус и 0,1—0,3 г кварцевого песка. Приставшие к тиглю частицы породы смывают водой в ту же колбу.

Если проба содержит силикаты, навеску спекают в платиновом тигле с двукратным количеством карбоната калия-натрия при 500° в течение часа [2]. По охлаждении спек переносят в стакан и обрабатывают при слабом нагревании 10—20 мл воды до распадаения спека.

Затем раствор нейтрализи-

зуют 70% раствором HClO_4 или H_2SO_4 (1:1), прибавляемым по каплям до прекращения выделения углекислого газа. После этого содержимое стакана переносят в перегонную колбу и обмывают стакан небольшими порциями воды. Объем жидкости не должен превышать 30—40 мл.

Перегонную колбу погружают в предварительно нагретую (до 140°) масляную баню, нагревают в течение нескольких минут, после чего вливают 35—40 мл 20% HClO_4 (к 10 мл 70% кислоты добавляют 25 мл воды) или столько же H_2SO_4 (1:1). Колбу закрывают пробкой, пропускают водяной пар и отгоняют фтор при 130—150°. Перегонку продолжают, пока объем дестиллата не достигнет 150—200 мл; при высоком содержании кремнезема и алюминия объем дестиллата должен быть увеличен до 300—400 мл. Последние порции дестиллата собирают отдельно и испытывают их на содержание фтора; если получаются те же результаты, что для холостой пробы, это свидетельствует о полноте отгонки фтора.



Прибор для отгонки фтора

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА¹

К дистиллату, содержащему фтор, добавляют по каплям 10% раствор NaOH до посинения лакмусовой бумажки и упаривают раствор до 150 мл. Нейтрализуют азотной кислотой до покраснения лакмусовой бумажки, переводят в мерную колбу емкостью 200—250 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Далее берут аликвотную часть раствора и колориметрируют фтор с цирконализиарином по методу стандартных серий, как описано на стр. 134. Разница в оттенках лучше всего улавливается глазом при концентрации фтора 0,005—0,01 мг в 100 мл раствора [6].

3. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА ТИТРОВАНИЕМ НИТРАТОМ ТОРИЯ

Метод определения фтора титрованием нитратом тория отличается высокой точностью и позволяет определять относительно небольшие количества фтора.

При титровании нитратом тория в присутствии ализарина фтор осаждается в виде фторида тория;² когда весь фтор осажден, появляется розовая окраска торнийализаринового соединения.

Ход анализа. К дистиллату, содержащему фтор, прибавляют по каплям 10% раствор NaOH до посинения лакмусовой бумажки и упаривают его до 50—60 мл, следя за тем, чтобы раствор сохранял щелочную реакцию. При значительном содержании фтора раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Для титрования берут аликвотную часть по 25—30 мл. Если содержание фтора мало, можно титровать весь раствор. К раствору (или аликвотной части) добавляют 1,5 мл 0,05% раствора ализаринсульфоната натрия (ализариновый красный); при этом раствор окрашивается в розовый цвет. Если цвет раствора оранжевый или желтый, то к нему по каплям добавляют сдкий натр до появления розовой окраски. Затем приливают по каплям соляную кислоту (1 : 50) до перехода окраски в желтую и титруют 0,05 н. раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ до тех пор, пока окраска не станет розовой.

0,05 н. раствор $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ готовят растворением 6,9 г $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды.

Титр раствора устанавливают по чистому фториду натрия в условиях опыта.

¹ Колориметрическое определение фтора без отгонки описано на стр. 134.

² Содержание фтора в испытуемом растворе не должно превышать 0,05 г, при более высоком его содержании образующийся осадок четырехфтористого тория окрашивается адсорбированным красителем и определение конечной точки становится затруднительным.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ВИДЕ ФТОРХЛОРИСТОГО СВИНЦА

Метод основан на осаждении фтора в виде фторхлористого свинца, который может быть взвешен или входящий в его состав хлор определен объемным путем; по количеству хлора рассчитывают содержание фтора.

Осаждение фтора производят при $\text{pH} = 4,5-5,2$. Аллюминий даже при малом содержании, вызывает пониженные результаты. Аналогично влияет бор при его содержании в пробе более $0,05 \text{ г}$. Большие количества аммонийных и щелочных солей также мешают определению фтора.

Фосфаты и карбонаты не мешают объемному определению фтора; при весовом методе они должны быть предварительно удалены. Небольшие количества кремнезема не мешают определению, но при содержании свыше 5 мг затрудняется фильтрование осадка.

Осадок фторхлористого свинца заметно растворим в воде, особенно при нагревании. Поэтому его промывают насыщенным раствором фторхлористого свинца и только под конец один раз холодной водой.

Ход анализа. В дистиллат, содержащий кремнефтористоводородную кислоту, добавляют 10% раствор NaOH до посинения лакмусовой бумажки и упаривают его до объема 250 мл . Затем добавляют 2—3 капли бромфенолового синего, 3 мл 10% раствора NaCl , нейтрализуют разбавленной ($1:3$) азотной кислотой, пока окраска не перейдет в желтую, и прибавляют $0,1 \text{ н.}$ раствор NaOH до появления синей окраски. После этого добавляют 2 мл HCl ($1:1$), 25 мл 20% раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 5 г CH_3COONa . Раствор при частом перемешивании нагревают на водяной бане в течение 30 мин. и оставляют на ночь.

Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают один раз холодной водой, затем насыщенным раствором фторхлористого свинца и под конец еще раз холодной водой. Осадок вместе с фильтром помещают в стакан емкостью 100 мл , добавляют 50 мл HNO_3 ($5:95$) и нагревают на водяной бане до растворения ($5-10 \text{ мин.}$). Затем добавляют из бюретки небольшой избыток $0,1 \text{ н.}$ раствора AgNO_3 и снова нагревают на водяной бане, защищая от яркого света, до коагуляции хлорида серебра. Жидкости дают охладиться, фильтруют ее и промывают осадок водой, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты. В фильтрате оттитровывают избыток серебра. Для этого добавляют 4 мл раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 1 мл конц. HNO_3 и титруют $0,1 \text{ н.}$ раствором NH_4CNS .

1 мл $0,1 \text{ н.}$ раствора AgNO_3 соответствует $0,0019 \text{ г}$ фтора.

Содержание фтора вычисляют по формуле

$$\text{F}_{\text{в п.}} = \frac{(V_1 - V_2K) T_{100}}{a}$$

где V_1 — объем раствора нитрата серебра, мл ;

V_2 — объем раствора роданида аммония, пошедший на обратное титрование, мл.

K — соотношение объемов растворов нитрата серебра и роданида аммония.

T — титр раствора нитрата серебра по фтору;

a — навеска, г.

Реактивы

1. Железоаммонийные квасцы K насыщенному на холоду раствору квасцов прибавляют азотную кислоту до исчезновения бурой окраски.

2. Насыщенный раствор фторхлористого свинца 10 г $Pb(NO_3)_2$ растворяют в 100 мл воды. Отдельно растворяют 1 г NaF в 100 мл воды, содержащей 2 мл конц. HCl . Оба раствора сливают вместе, перемешивают, дают осадку отстояться и осторожно сливают жидкость. Осадок несколько раз промывают декантацией, затратив на промывание около 200 мл воды. Затем к осадку приливают 1 л холодной воды и, время от времени перемешивая, оставляют на сутки. Раствор декантируют и употребляют для промывания осадка фторхлористого свинца.

3. Бромфеноловый синий — 0,1% спиртовый раствор.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА И КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ

Определение фтора и кремнезема из одной навески может быть выполнено двумя вариантами. По первому варианту фтор выделяют в форме фторида кальция, а по второму — в виде фторхлористого свинца.

1. ВЫДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ВИДЕ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ

Определение фтора

Навеску силиката разлагают сплавлением с карбонатами щелочных металлов и в водной вытяжке сплава выделяют алюминий и кремневую кислоту карбонатом аммония, затем окисью цинка. В фильтрате осаждают фтор в виде фторида кальция.

Осадки, полученные при отделении водной вытяжки сплава и при последующих обработках раствора, соединяют и выделяют кремневую кислоту выпариванием с соляной кислотой.

Помимо трудоемкости и длительности, определение фтора этим методом не отличается большой точностью главным образом вследствие относительно высокой растворимости фторида кальция; кроме того, взвешиваемый осадок нередко содержит различные загрязнения, вносимые в ходе анализа.

Для обеспечения полноты выделения фтора и получения хорошо фильтрующегося осадка фторид кальция осаждают совместно с карбонатом кальция. При этом осаждении избыток соды может вызвать частичное растворение фторида кальция по реакции: $CaF_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaF$, поэтому для связывания избытка соды к раствору прибавляют хлорид кальция до обесцвечивания фенолфталеина. Далее фторид кальция отделяют от карбоната кальция растворением последнего в уксусной кислоте; перешедшие

в раствор небольшие количества фторида кальция выделяют повторным выпариванием фильтратов.

Несмотря на длительность, метод сохраняет свое значение для силикатов с высоким содержанием фтора. При определении кремнезема с малым содержанием фтора можно не считаться (см. «Силикаты»).

Ход анализа. Навеску 1—2 г сплавляют с 5—6-кратным количеством карбоната калий-натрий при не слишком высокой температуре. Если порода содержит мало кремнезема, его следует добавить.

Сплав выщелачивают водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. К водной вытяжке прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и осторожно нейтрализуют азотной кислотой до тех пор, пока окраска раствора не начнет бледнеть; если нейтрализация проведена недостаточно осторожно и раствор обесцветился, сейчас же добавляют соды. Затем к раствору прибавляют 4 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (в виде твердой соли или насыщенного раствора) и оставляют в теплом месте на 24—48 час. После этого раствор выпаривают почти досуха, разбавляют водой и отфильтровывают осадок кремневой кислоты и гидроокиси алюминия. Осадок промывают горячей водой, фильтрат помещают в платиновую или глубокую фарфоровую чашку и нейтрализуют по каплям азотной кислотой (1:4) до обесцвечивания раствора, закрывая чашку часовым стеклом. Раствор кипятят, причем окраска снова появляется, после чего его опять охлаждают и нейтрализуют кислотой. Эту операцию повторяют до тех пор, пока раствор не будет обесцвечиваться от прибавления лишь нескольких капель кислоты. Если при этом выделился осадок, его отфильтровывают и промывают горячей водой. К фильтрату прибавляют 1—2 мл раствора аммиака цинка,¹ кипятят до полного прекращения выделения аммиака и отфильтровывают осадок, состоящий из силиката цинка и окиси цинка. При этом полностью удаляется оставшаяся в растворе кремневая кислота.

К фильтрату после осаждения кремневой кислоты аммиаком цинка прибавляют раствор нитрата серебра до прекращения образования осадка и сильно перемешивают. Выпадает желтый осадок фосфата серебра или красный осадок хромата в смеси с карбонатом и хлоридом серебра, если проба содержала хлор или он был введен в ходе анализа. Раствор испытывают на полноту осаждения нитратом серебра, нагревают (не до кипения), дают отстояться и фильтруют. В фильтрате осаждают избыток серебра раствором хлорида натрия, сильно перемешивают, дают отстояться 2—3 часа, отфильтровывают и промывают осадок водой.

В отсутствие фосфора и хрома операция осаждения их нитратом серебра опускается.

¹ Раствор хлорида или нитрата цинка осаждают едким кали или едким натром (не до щелочной реакции), осадок отфильтровывают, промывают водой и растворяют в аммиаке.

К полученному фильтрату (вместе с промывными водами) прибавляют раствор соды до появления малиновой окраски, выпаривают до объема 50—100 мл и оставляют на час; если при этом выделяется осадок — это значит, что в растворе остался цинк. Осадок карбоната цинка отфильтровывают и отбрасывают. К раствору прибавляют 2% раствор CaCl_2 до обесцвечивания фенолфталеина и нагревают до кипения. Осадок фторида и карбоната кальция отфильтровывают и осторожно озоляют. К остатку приливают 5—10 мл воды, затем понемногу 10% раствор CH_3COOH до прекращения выделения пузырьков углекислого газа и выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают 10—15 мл воды, содержащей каплю уксусной кислоты, фильтруют через небольшой фильтр (синяя лента) и промывают водой. Осадок сушат, осыпают с фильтра, фильтр сжигают отдельно и золу присоединяют к основному осадку. Слабо прокаливают и взвешивают фторид кальция. Если осадок значителен, его еще раз обрабатывают уксусной кислотой.

Для получения более точных результатов следует фильтрат от осадка фторида кальция выпарить до объема 50—60 мл, добавить 1—2 мл раствора Na_2CO_3 и еще раз осадить хлоридом кальция, как описано выше. Соединенные уксуснокислые фильтраты также выпаривают; если выделялся добавочный осадок, его присоединяют к основному. Таким путем удастся выделить 97—98% F [6].

Определение фтора требует большой тщательности исполнения, иначе в осадок могут попасть различные примеси и результат анализа будет искажен. Для фильтрования осадков фторида кальция следует применять небольшие фильтры и промывать малыми количествами воды.

Если осадок невелик, лучше испытать его качественно на фтор. Для этого тигель со взвешенным осадком закрывают часовым стеклом, выпуклую сторону которого предварительно покрывают тонким слоем воска или парафина с процарапанной надписью, смазывают осадок 2—3 каплями конц. H_2SO_4 и оставляют на полчаса — час постоять. Затем наливают на стекло холодную воду и слабо нагревают тигель (лучше вставить его в прорез асбестовой пластинки). В присутствии фтора стекло в местах с нарушенным защитным слоем разъедается.

Сняв стекло, тигель нагревают до прекращения выделения паров серной кислоты, слабо прокаливают и взвешивают. Вес сульфата кальция должен быть равен весу фторида кальция, умноженному на 1,7434; на практике допустимы небольшие отклонения.

Вес фторида кальция, умноженный на 0,4867, дает количество фтора. Если анализ рассчитан не на ионы, а на окислы, необходимо вычесть из суммы результатов анализа поправку на кислород, замещенный фтором (процентное содержание фтора умножают на отношение атомных весов $\frac{16}{19 \cdot 2} = 0,421$).

Определение кремнезема

Для определения кремнезема все осадки от обработки растворов карбонатом аммония и окисью цинка, а также нерастворимый остаток после водной вытяжки сплава смывают с фильтров, фильтры сжигают и золу присоединяют к раствору. Добавляют соляную кислоту, выделяют кремневую кислоту с применением желатины и проверяют на чистоту обычным путем (стр. 83).

2. ВЫДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ВИДЕ ФТОРХЛОРИСТОГО СВИНЦА

Определение фтора

Фтор осаждают в виде фторхлористого свинца [9] и определяют объемным путем. Метод пригоден при содержании фтора в пробе более 10 мг; он значительно проще метода выделения фтора в виде фторида кальция, не уступая ему в точности.

Ход анализа. Навеску фторсодержащего силиката 0,5—2 г сплавляют с 6-кратным количеством карбоната калий-натрия или соды и сплав выщелачивают горячей водой. Нерастворимый остаток отфильтровывают (фильтрат 1), смывают струей воды в чашку, приливают 50 мл 2% раствора Na_2CO_3 , кипятят в течение нескольких минут, фильтруют через тот же фильтр и промывают остаток горячей водой (фильтрат 2). Остаток 1 сохраняют для определения кремнезема. Оба фильтрата (1 и 2) соединяют; к соединенному раствору, объем которого должен быть около 300 мл, прибавляют раствор 1 г ZnO в 20 мл HNO_3 (1:9). Раствор кипятят 1 мин., фильтруют и промывают остаток 2 горячей водой. Остаток 2 также сохраняют для определения кремнезема. К фильтрату прибавляют несколько капель метилового красного, почти нейтрализуют его азотной кислотой и выпаривают до объема 200 мл, следя за тем, чтобы раствор оставался щелочным. Раствор немного охлаждают, прибавляют к нему по каплям азотную кислоту (1:1) до первого появления слабой розовой окраски, обрабатывают его аммиаком: цинка (1 г ZnO растворяют в аммиаке) и кипятят до полного исчезновения запаха аммиака в платиновой или фарфоровой чашке, закрытой часовым стеклом. К раствору прибавляют 50 мл теплой воды, перемешивают, дают осадку отстояться в течение нескольких минут, отфильтровывают осадок 3 и промывают его холодной водой. В полученном фильтрате осаждают фтор в виде фторхлористого свинца и определяют его объемным методом, как описано на стр. 264.

Определение кремнезема

Для определения кремнезема осадки (1, 2 и 3) смывают с фильтров струей соляной кислоты (1:20) в сосуд, в котором производилось последнее осаждение. Все фильтры сжигают и золу переносят

туда же. После прибавления 25 мл конц. HCl кремневую кислоту выделяют двукратным выпариванием с кислотой (стр. 81); при втором выпаривании следует прибавить серную кислоту и выпарить до выделения ее паров, так как хлорид цинка трудно высушить в отсутствие заметных количеств кремневой кислоты. Далее кремнезем определяют обычным методом.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ В ФЛЮОРИТОВЫХ РУДАХ

При обработке навески разбавленной уксусной кислотой карбонат и сульфат кальция переходят в раствор. Нерастворимый остаток разлагают борной кислотой или хлоридом алюминия, связывающими фтор в комплексные соединения. Осадок можно также растворить в соляной кислоте в присутствии хлорида аммония. В полученном растворе определяют кальций и по его содержанию вычисляют содержание фторида кальция.

Для особо точных анализов А. М. Дымов [11] рекомендует после обработки навески уксусной кислотой нерастворимый остаток разлагать плавиковой и серной кислотами с последующим определением кальция (после удаления фтора и кремнезема).

1. МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Навеску 0,5 г обрабатывают 10—12 мл 10% раствора CH_3COOH и при помешивании нагревают 25—30 мин., не доводя смесь до кипения. Раствор фильтруют через плотный фильтр, стараясь не переносить осадка на фильтр, и декантацией промывают осадок небольшими порциями теплой воды. Фильтр с частицами нерастворимого остатка осторожно озоляют, золу помещают в стакан с основным осадком, добавляют 2 г H_3BO_3 , 20 мл 10% HCl и слабо кипятят 30—40 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают 3—4 раза горячей водой, осторожно озоляют и еще раз при кипячении обрабатывают 1 г H_3BO_3 и 10—15 мл HCl. Остаток снова отфильтровывают и промывают горячей водой.

Если проба содержит тяжелые металлы, их удаляют, пропуская сероводород, а затем осадок отфильтровывают. В фильтрате железо окисляют бромной водой или перекисью водорода и раствор кипятят для удаления избытка окислителя. При отсутствии тяжелых металлов обработка сероводородом опускается.

Полученный тем или иным путем раствор нагревают до кипения, добавляют 8—10 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому. Выпавшему осадку оксалата кальция дают отстояться в течение 25 мин. и определяют кальций объемным путем (стр. 93). Для пересчета на фторид кальция процентное содержание окиси кальция умножают на 1,392.

Как указывает А. М. Дымов [11], к полученному количеству фторида кальция надо добавить 0,2% — поправку на растворимость фторида кальция в уксусной кислоте.

2. МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ [11, 7]

Навеску обрабатывают уксусной кислотой, как описано выше. Фильтр с нерастворимым остатком помещают в стакан, в котором обрабатывалась навеска, прибавляют 20 мл 8% раствора $AlCl_3$, слегка подкисленного соляной кислотой,¹ и кипятят в течение 5—10 мин., закрыв стакан часовым стеклом. После этого раствор нагревают на водяной бане еще 1—2 часа, доливая воду до первоначального объема, фильтруют в стакан емкостью 400—500 мл и осаждают оксалат кальция, как описано выше.

3. МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ХЛОРИДА АММОНИЯ²

При отсутствии борной кислоты и хлорида алюминия можно применить упрощенный метод разложения фторидов смесью соляной кислоты и хлорида аммония.

Ход анализа. Нерастворимый остаток после обработки навески уксусной кислотой или навеску руды 0,3—0,5 г помещают в стакан емкостью 250—300 мл, прибавляют 25 мл конц. HCl , 5 г NH_4Cl и нагревают до кипения (под тягой). Кипятят в течение 10—12 мин.; за это время фторид кальция полностью переходит в раствор. По окончании разложения разбавляют горячей водой до 100 мл, нагревают до кипения, осаждают оксалат кальция и определяют содержание кальция объемным путем.

V. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ ФТОРИДОВ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

Наиболее универсальным методом определения кремнезема является метод, основанный на сплавлении навески с карбонатом натрия или калия и осаждении кремневой кислоты аммиачной окисью цинка (стр. 268). Как уже указывалось, этот метод очень трудоемок и требует большой тщательности при его выполнении. Во многих случаях при анализе фторидов, разлагаемых кислотами, можно применить ускоренные методы.

¹ В присутствии тяжелых металлов количества хлора и алюминия должны быть эквивалентны.

² Разработан О. П. Бояриновой в лаборатории ВСЕГЕИ.

Метод разложения кислотами

Наиболее простым является метод Шренка и Оде, видоизмененный В. Е. Тищенко и М. М. Райнес [9].

Ход анализа. Навеску кипятят в течение 1—2 час. с концентрированной соляной кислотой, насыщенной борной кислотой; при этом фтор удаляется в виде фторида бора. Не отфильтровывая нерастворимый остаток, раствор выпаривают досуха, сухую массу размачивают соляной кислотой, разбавляют горячей водой и фильтруют. Дальнейшая обработка нерастворимого остатка зависит от его величины и состава.

Если остаток состоит из кварца, его прокаливают, взвешивают, обрабатывают плавиковой и серной кислотами и после удаления кислот снова взвешивают. Разность двух весов дает содержание кремнезема.

Если в состав остатка входят силикаты, его сплавляют с содой и выделяют кремневую кислоту соляной кислотой в присутствии желатинны (стр. 83).

Метод разложения сплавлением

Как показали исследования А. А. Васильева и Л. Л. Лапчинской [3], метод Шренка и Оде имеет ограниченное применение: он пригоден для определения небольших количеств кристаллического кремнезема в плавиковом шпате или для тех случаев, когда содержание фтора невысоко. При значительном содержании фтора в присутствии аморфного кремнезема результаты резко понижены.

Более надежные результаты обеспечивает предварительное сплавление навески фторида с борной кислотой при высокой температуре; при сплавлении удаляется основная часть фтора, а оставшаяся часть отгоняется выпариванием с серной кислотой в присутствии борной (оставшейся после сплавления).

Ход анализа. Навеску 1 г смешивают в платиновом тигле с 3 г измельченной борной кислоты и нагревают сначала на небольшом пламени, затем усиливают нагревание до расплавления смеси и прокаливают на паяльной горелке в течение 50 мин. Сплав растворяют в 20—25 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до выделения паров серной кислоты, которое поддерживают 15—20 мин. По охлаждении разбавляют 50 мл воды, нагревают до растворения солей, отфильтровывают осадок и промывают горячей водой. Фильтрат снова выпаривают до появления паров и выделяют добавочный осадок кремневой кислоты. Оба осадка прокаливают и взвешивают.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОРОДЫ

При разложении навески удаляют фтор выпариванием с серной кислотой. На полноту удаления фтора следует обратить самое серьезное внимание, так как даже небольшие количества его

мешают полному выделению алюминия. Помутнение вначале прозрачного фильтрата после осаждения аммиаком указывает на неполное удаление фтора; в этих случаях фильтрат необходимо подкислить серной кислотой и снова выпарить до выделения паров.

Ход анализа. Навеску 0,4—0,7 г обрабатывают в платиновой чашке 20 мл конц. H_2SO_4 . При значительном содержании кремнезема (или невысоком содержании фтора) добавляют плавиковую кислоту, чтобы обеспечить полное удаление кремнезема. Чашку нагревают до выделения паров серной кислоты и выдерживают при этой температуре 30—40 мин. Затем ее охлаждают, добавляют холодную воду и 2—3 мл HCl , снова нагревают до выделения паров серной кислоты, охлаждают и разбавляют водой. Чтобы растворить весь сульфат кальция, раствор вместе с осадком переносят в стакан, добавляют 10—20 мл HCl (1:1), 400 мл воды и кипятят. Если есть осадок, его отфильтровывают через плотный фильтр и промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Осадок может содержать недоразложенные силикаты и фториды, а также сульфат бария (иногда кальция). Фильтр с осадком озоляют, сплавляют остаток с содой или карбонатом калия натрия. Сплав размачивают водой, затем растворяют в соляной кислоте, по растворении добавляют плавиковую и серную кислоты и опять выпаривают до паров, после чего разбавляют водой, добавляют 1—2 мл HCl и кипятят. В осадке может быть сульфат бария (в баритофлюоритах); его отфильтровывают и проверяют на чистоту сплавлением с содой и повторным осаждением (стр. 228).

Полученные фильтраты соединяют, выпаривают до выделения паров серной кислоты, разбавляют водой и далее ведут анализ обычными методами (см. «Силикаты»).

Если требуется определение только кальция, его проводят без отделения полуторных окислов, как описано на стр. 167.

Определение щелочных металлов может быть выполнено из этой же навески или из отдельной навески разложением серной кислотой с добавкой плавиковой, если содержащегося в пробе фтора недостаточно для полного удаления кремнезема.

При определении двуокиси углерода разложение породы ведется не соляной, а уксусной кислотой.

Анализ фторокарбонатов редкоземельных элементов приведен в разделе «Редкоземельные элементы».

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия фтора (статьи обзорного характера). Зав. лаб. № 7 (1947).
2. Бочарова А. П. Бюллетень ВИМС, № 10, 9 (1951).

¹ Повторное выпаривание проводят потому, что при кипячении нерастворимого остатка с соляной кислотой часть фторида кальция может перейти в раствор.

3. Васильев А. А., Лапчинская Л. Л. Зав. лаб., VIII, 27 (1939).
4. Васильев А. А., Судковская Е. М. К вопросу об определении кремнезема в фторидах с помощью борной кислоты. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. II, 1943.
5. Давилова В. В. Труды Биохимической лаборатории АН СССР, VII, 76 (1944).
6. Лебенфиш Н. В. Анализ турмалина. Труды Центральной лаборатории грейта «Русские самоцветы». Вып. 5, 1933.
7. Лвоним В. И., Волков С. Т. Зав. лаб., VIII, 943 (1939).
8. Танакаев И. В. Ж. прикл. хим., 5, 83 (1932).
9. Тимченко В. Е., Райнес М. М. Ж. прикл. хим., V, 4 (1932).
10. Fresenius W., Jander G. Handbuch der analytischen Chemie, T. VII, 1950.
11. Grimaldi E. G., Ingram B., Cuttitta F. Analyt Chem., 27, 918 (1955).
12. Willard H. H., Winter O. B. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 5, 7 (1933).

БОР И БОРАТЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Бор принадлежит к довольно широко распространенным элементам земной коры. Свободная борная кислота встречается в небольших количествах в водах некоторых горячих источников. Более распространен бор в виде боратов — водных и безводных солей борной и полиборных кислот. Катионами в этих солях чаще всего являются магний, также кальций, натрий, реже калий и др. Почти все водные соли борной кислоты представляют полибораты магния, натрия и кальция. Главная масса боратов концентрируется в обогащенных бором усыхающих соленосных бассейнах; спутниками боратов в таких месторождениях являются гипс, хлориды, иногда карбонаты. Соединения бора присутствуют также в пегматитах и гидротермальных образованиях (боросиликаты, безводные бораты). В силикатных породах бор обычно встречается совместно с фтором.

В таблице (стр. 275) приведены наиболее распространенные бораты и боросиликаты.

II. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА БОР

Существует ряд качественных реакций на бор.

1. Измельченную пробу смешивают с фторидом кальция и пиросульфатом калия и нагревают в ушке платиновой проволоки в несветящемся пламени горелки. В присутствии бора пламя окрашивается парами фторида бора в зеленый цвет, быстро исчезающий при малом содержании бора.

2. Вместо нагревания в ушке проволоки ту же реакцию можно провести в тигле. Порошок породы смачивают 5—10 каплями конц. H_2SO_4 и 1—2 мл HF (или добавляют фторид натрия или кальция) и осторожно нагревают; над тиглем в это же время держат несветящееся пламя горелки. Когда вода отгонится, начинается выделение фторида бора, окрашивающего пламя в зеленый цвет.

3. Если порода представляет силикат, ее смачивают плавиковой и серной кислотами, как описано выше; разлагаемые кислотами соли смачивают одной серной кислотой (можно в фарфоровом тигле). В том и другом случае в тигель добавляют несколько

Наиболее распространенные минералы бора

Название	Формула	Растворимость в воде	Растворимость в кислотах	Примечание
Безводные бораты				
Ашарит	$MgHBO_3$	Нерастворим	Растворяется с трудом	Примеси: Mn, Fe. Вторичный минерал в соленосных осадочных месторождениях
Борацил	$Mg_6B_{14}O_{26}Cl_2$	"	Медленно растворяется HCl	В соляных месторождениях с сильвинитом, карналлитом и пр.
Водные бораты				
Гидроборацил	$MgCaB_6O_{11} \cdot 6H_2O$	Почти нерастворим	Растворяется при слабом нагревании	Незначительная примесь солей щелочных металлов
Улексит	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	Растворим в горячей воде	Легко растворяется	Примесь солей калия и магния
Иньюит	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$	Нерастворим	Легко растворяется при слабом нагревании	—
Колеманит	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	То же	Растворяется HCl при нагревании	—
Ландермит	$Ca_7B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	" "	То же	—
Сульфоборит	$6MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 9H_2O$	" "	" "	—
Калиборит	$KMg_2B_{11}O_{14} \cdot 9H_2O$	" "	" "	—
Боросиликаты				
Аксинит	$Ca_2(Mn, Fe) Al_2B_4O_{13}(OH)_2$	Нерастворим	Разлагается HCl после прокалывания	Состав непостоянный, присутствуют соединения трехвалентного железа, иногда соединения калия и натрия
Цаполит	$Ca_2B_3(SiO_4)_2(OH)_2$	То же	Разлагается HCl	—
Турмалин	$AB_6(Si_8Al_3B_3(O, OH)_{30})$ где A — Na, Ca B — Mg, Fe, Mn, Al, Cr, Li и др.	" "	Не разлагается кислотами, в том числе HF	B_2O_3 до 12%; F до 1,2%
Дюмортьери	$Al_4[Al_4BSi_3O_{18}OH]$	" "	Как турмалин	—

миллилитров спирта (лучше метилового) и поджигают спирт. В присутствии бора перед концом горения (при высоком содержании бора — почти сразу) пламя окрашивается в зеленый цвет парами борнометилового или борноэтилового эфира.

4. Высокой чувствительностью обладает качественная реакция с хинализирином. Силликатную породу сплавляют на крышке тигля со щепоткой соды, сплав выщелачивают водой и вытяжку выпаривают досуха. К остатку прибавляют 2—3 капли 0,01% раствора хинализирина в концентрированной серной кислоте и слегка нагревают. В присутствии бора фиолетовая окраска хинализирина переходит в синюю. Для разлагаемых боратов хинализирина и кислоту прибавляют прямо к порошку породы.

Эти методы дают хорошие результаты при испытании разлагаемых боратов или получаемых по ходу анализа осадков; однако для пород качественные пробы дают надежные результаты только при содержании бора не меньше десятых долей процента.

III. ПОДГОТОВКА РАСТВОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА

Подготовка раствора для определения бора заключается в разложении породы, отделении алюминия и железа и выделении бора отгонкой в виде летучего соединения. Однако такая сложная подготовка не всегда требуется. При колориметрическом определении из обычных спутников бора мешает только фтор, поэтому в большинстве случаев определение производят сразу после разложения навески; при достаточно высоком содержании бор можно определить объемным методом без отгонки.

При разложении минералов и пород, содержащих бор, необходимо учитывать значительную летучесть бора при нагревании кислотных растворов. Поэтому если минерал или порода (соль) не растворяются в кислотах на холоду, разложение необходимо вести в колбе с обратным холодильником. Неразлагаемые кислотами породы сплавляют с карбонатом натрия или калий-натрия и сплав выщелачивают водой.

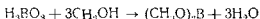
Как показали работы П. В. Левешиши над турмалинами [8], полнота перехода бора в водную вытяжку сплава зависит от отношения количества полторных окислов к кремнезему; оптимальное извлечение бора получается при отношении $Al_2O_3 : SiO_2$ не менее 1 : 3. При этом, повидимому, облегчается вытеснение борной кислоты кремнеземом из трудноразлагаемых алюмосоединений. Исходя из этого, при высоком содержании полторных окислов рекомендуется добавлять кремнезем при сплавлении навески. При этом увеличивается плавкость и сплавление происходит гораздо легче.

При значительном содержании бора все же надежнее не отделять водную вытяжку, а растворять сплав в кислоте.

Алюминий и железо отделяются гидролитическим осаждением в присутствии карбоната бария. Как показали работы ряда авторов

[7, 8, 9, 10], чтобы перевести в раствор образующийся вначале метабора́т бария, необходим значительный избыток хлорида бария.

При перегонке боратов щелочных и щелочноземельных металлов с метиловым спиртом¹ и серной или уксусной кислотой бор отгоняется в виде борнометилового эфи́ра — жидкости, кипящей при 65°



Отгонанный эфир омыляют раствором щелочи или аммиака



Алюминий и железо мешают отгонке бора и должны быть предварительно отделены.

В дистиллате бор может быть определен весовым, объемным или колориметрическим путем.

1. РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОБЫ И ОТДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ

Величина навески определяется содержанием и конечным методом определения бора.

Ход анализа. Разлагаемые бораты растворяют в воде или соляной кислоте; если требуется нагревание с кислотой, его ведут с обратным холодильником. При массовой работе и в полевых условиях холодильник может быть заменен вставленной в пробку стеклянной трубкой длиной 50—60 см и диаметром 0,7—1 см. По разложению породы нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой. Остаток отбрасывают и фильтрат переносят в круглодонную колбу. Если нерастворимый остаток невелик, в колбу переносят раствор вместе с остатком. Избыток кислоты нейтрализуют содой до слабокислой реакции по метиловому оранжевому.

Неразлагаемые породы сплавляют с 6-кратным количеством карбоната натрия с добавкой 0,1—0,5 г SiO_2 , если количество его в породе недостаточно (стр. 276). Сплав обрабатывают водой, после его разложения раствор вместе с осадком переносят в круглодонную колбу емкостью 300—500 мл и нейтрализуют соляной кислотой. При высоком содержании железа или марганца наблюдать в процессе нейтрализации изменение окраски индикатора трудно; в этих случаях каплю раствора наносят стеклянной палочкой на лакмусовую бумажку.

К подготовленному раствору прибавляют 30% раствор BaCl_2 из расчета 10 г BaCl_2 на 1 г бората и 30 г BaCl_2 на 1 г породы

¹ Метиловый спирт должен быть обезвожен; для этого его кипятят с окисью кальция и перегоняют. Чем полнее обезвожен спирт, тем лучше идет отгонка бора. Метиловый спирт, в случае его отсутствия, может быть заменен этиловым, однако тогда полное выделение бора достигается значительно труднее. Борнометиловый эфир кипит при 120°.

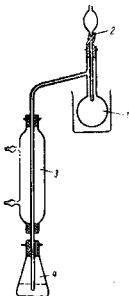
с высоким содержанием полуторных окислов; затем к раствору приливают насыщенный раствор соды до выпадения осадка карбонатов. Большого избытка соды вводить не следует, так как в растворе должен остаться достаточный избыток хлорида бария. К колбе присоединяют обратный холодильник (или трубку) и кипятят в течение 20—30 мин., после чего колбу охлаждают, переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 или 500 мл, доливают водой до метки и дают отстояться.

2. ОТГОНКА БОРНОМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

Прибор для отгонки борнометилового эфира (см. рисунок) состоит из колбы Вюрца 1 емкостью 100—150 мл, снабженной капельной воронкой и соединенной с вертикально поставленным холодильником 3. Приемником служит коническая колба 4, содержащая раствор соды или карбоната аммония, в зависимости от выбранного метода конечного определения бора.

Колба 1 погружается в масляную или парафиновую баню; удобно применять вместо парафина насыщенный раствор хлорида кальция. После отгонки раствор хлорида кальция необходимо довести водой до первоначального объема, иначе получающаяся при остывании твердая масса может разорвать баню.

Ход отгонки бора. Часть раствора, содержащего бор, из мерной колбы отфильтровывают в колбу емкостью 100—200 мл, подщелачивают содой или едким натром до слабощелочной реакции и выпаривают до возможно меньшего объема. Этот раствор не должен содержать больше 0,2 г B_2O_3 . Раствор переносят в перегонную колбу, прибавляют 2—3 капли раствора лакмуса и нейтрализуют соляной кислотой до розовой окраски. Затем добавляют разбавленный раствор едкого натра до нейтральной реакции и 1 каплю избытка, после чего приливают несколько капель 10% раствора CH_3COOH . Колбу присоединяют к холодильнику и при 130—140° отгоняют по возможности всю жидкость в приемник, содержащий едкую щелочь или карбонат аммония. Когда вся жидкость будет отогнана, колбе дают охладиться, приливают через капельную воронку 10 мл CH_3OH и отгоняют бор при температуре 80—90°. Эту операцию повторяют три раза. Затем в перегонную колбу вводят 2—3 мл 10 % раствора



Прибор для отгонки борнометилового эфира

вают несколько капель 10% раствора CH_3COOH . Колбу присоединяют к холодильнику и при 130—140° отгоняют по возможности всю жидкость в приемник, содержащий едкую щелочь или карбонат аммония. Когда вся жидкость будет отогнана, колбе дают охладиться, приливают через капельную воронку 10 мл CH_3OH и отгоняют бор при температуре 80—90°. Эту операцию повторяют три раза. Затем в перегонную колбу вводят 2—3 мл 10 % раствора

CH_3COOH (содержимое колбы окрашивается в красный цвет) 10 мл CH_3OH и повторяют операцию отгонки еще 2—3 раза.

В полученном дистиллате бор может быть определен одним из методов, описанных ниже.

IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА

Определение бора может быть выполнено весовым, колориметрическим и объемным методами.

Весовой метод определения бора в виде бората магния после отгонки борнометилового эфира дает хорошие результаты при содержании бора до 3—4%; недостатком метода является его длительность.

Колориметрический метод определения бора с применением кармина или хинализарина по простоте и скорости выполнения превосходит весовой и объемный методы. Этим методом можно определять содержание бора от тысячных долей процента до 2—3%; при техническом опробовании боратовых руд его применяют и при более высоком содержании бора. В присутствии фтора метод усложняется, так как фтор необходимо отделить.

Объемный метод определения бора прост, однако точность его невысока. Для получения удовлетворительных результатов необходимо строго соблюдать условия определения (стр. 284). При малом содержании бора метод ненадежен.

1. ВЕСОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА

Разложение навески и отгонку борнометилового эфира производят как описано на стр. 276; дистиллат собирают в приемник, содержащий насыщенный раствор карбоната аммония или окись магния.

По окончании отгонки бора содержимое приемника выпаривают на взвешенной платиновой чашке до небольшого объема. Из бюретки прибавляют титрованный раствор ацетата магния; количество введенного ацетата магния в пересчете на окись магния должно приблизительно равняться весу борного ангидрида.¹ Затем раствор выпаривают на водяной бане досуха.

Если раствор содержит много аммонийных солей, то выпарить его на водяной бане досуха трудно. Поэтому, выпарив насколько возможно раствор, в чашку вкладывают беззольный фильтр диаметром, приблизительно равным диаметру чашки (чтобы он

¹ Вместо прибавления раствора из бюретки можно отмерить мензуркой раствор ацетата магния во взвешенную платиновую чашку, выпарить досуха, прокалить и взвесить окись магния. Дистиллат переносят в эту же чашку, выпаривают и прокалывают остаток до постоянного веса; разность второго и первого взвешиваний дает содержание борного ангидрида. Этот метод устраняет ошибки отмеривания и исключает необходимость точной установки титра раствора; он менее удобен при серийной работе.

закрыв осадок и препятствовал разбрызгиванию его), и нагревают на более горячей плитке или на голом огне, постепенно усиливая нагрев. Затем фильтр сжигают и чашку с осадком прокалывают при 800—900° до постоянного веса. Вычита из полученного веса вес окиси магния, прибавленной в виде ацетата магния, получают вес борного ангидрида. Так как окись магния не гигроскопична, взвешивание можно проводить без особых предосторожностей.

Титрованный раствор ацетата магния должен иметь концентрацию, отвечающую 2 г MgO в 1 л. Для установки его титра отмеренное количество раствора выпаривают в платиновой чашке досуха, остаток прокалывают и взвешивают окись магния.

При малом содержании бора взвешенный осадок лучше испытать на бор. Несколько крупинок осадка помещают на фарфоровую крышку и прибавляют раствор хинализарина в серной кислоте (стр. 276).

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА

Определение с применением кармина или хинализарина

Определение основано на взаимодействии борной кислоты с оксипроизводными некоторых антрахинонов, растворенными в концентрированной серной кислоте. Присутствие борной кислоты вызывает изменение окраски вследствие образования сложных внутри-комплексных эфиров борной кислоты [5, 6].

Реакция с кармином была применена для количественного определения бора в боратowych рудах [4]. Хинализариновая реакция применялась для определения бора в растениях и почвах [1, 2, 10]. В лаборатории ВСРГЕИ оба метода были разработаны применительно к анализу силикатов.

Присутствие железа, алюминия, меди и других катионов не мешает определению бора. Определению мешают окислители (нитраты, хроматы, перекись водорода), разрушающие красители, а также фтор-ион, образующий комплексное соединение с бором. По данным М. М. Стукаловой [36], при отношении $F : B = 1 : 1$ результаты определения бора уменьшаются на 25—30%; при отношении фтора к бору 1,5 : 1 окраска ослабляется на 50%.

Бор, при достаточно высоком содержании его, можно определять в присутствии фтора объемным методом. При малом содержании бор приходится отгонять в виде борнометилового эфира или применять нодометрический метод (стр. 292).

Раствор кармина в серной кислоте окрашен в красный цвет; в присутствии борной кислоты образуется фиолетовая или синяя окраска. Чувствительность метода — 0,025 мг B_2O_3 в 25 мл; окраски хорошо различаются при 0,025—0,3 мг B_2O_3 в 25 мл. Для меньших содержаний бора применяют хинализарин, фиолетовая окраска которого в присутствии бора переходит в синюю; шкалу строят для

концентраций 0,0025—0,025 мг B_2O_3 в 25 мл. Максимум интенсивности окраски достигается через 2—3 часа и сохраняется почти без изменения в течение нескольких дней. Все же лучше готовить испытуемый и стандартный растворы одновременно, так как оттенки постепенно несколько меняются.

Большинство авторов предлагает определение бора производить в растворе 0,4 н. по серной кислоте. Ввиду того, что концентрация серной кислоты влияет на окраску, в лаборатории ВСЕГЕИ предпочитают выпаривать раствор после подщелачивания досуха и остаток растворять в концентрированной серной кислоте.

Ход анализа. При анализе разлагаемых кислотами пород (солей) навеску 0,1—2 г помешают в коническую колбу емкостью 100—200 мл, снабженную обратным холодильником, и при слабом нагревании растворяют в 20—40 мл 0,4 н. H_2SO_4 . Кальциевые соли растворяют в воде. По охлаждении нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают. Фильтрат переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл.

При анализе пород, не разлагаемых кислотами, навеску 0,1—0,5 г сплавляют с шестикратным количеством соды, сплав выщелачивают горячей водой, затем не фильтруя переносят в мерную колбу емкостью 200—250 мл и добавляют возможно меньший избыток серной кислоты для растворения сплава. Если растворение идет с трудом, можно подогреть раствор, закрыв колбу пробкой с обратным холодильником. По охлаждении раствор разбавляют водой до метки.

Если отношение фтора к бору превышает 1 : 2, то бор отгоняют в виде борнометилового эфира (стр. 278), помещая в приемник 0,2—0,3 г Na_2CO_3 . В дистилате удаляют спирт выпариванием, остаток растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу и разбавляют до метки водой.

Для определения бора берут в фарфоровую чашечку или тигель aliquотную часть раствора, содержащую не более 0,3 мг B_2O_3 , добавляют небольшой избыток соды (на кончике ножа) и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток растворяют в концентрированной серной кислоте.

Сернокислый раствор из чашки (или тигля) переносят в цилиндр Этгерца или колориметрическую пробирку с притертой пробкой и меткой в 25 мл. Чашку несколько раз ополаскивают концентрированной серной кислотой. Затем прибавляют 5 мл 0,025% раствора карминя в конц. H_2SO_4 , доливают серной кислотой до метки и перемешивают. Определение лучше проводить на другой день путем сравнения со шкалой стандартных растворов, приготовленных одновременно с пробой.

Приготовление шкалы стандартных растворов

1,776 г дважды перекристаллизованной борной кислоты растворяют в 1 л воды. Можно исходить из навески борного ангидрида: для этого борную кислоту или борный ангидрид расплавляют в платиновом тигле до полного выделения

воды, сплав быстро охлаждают, отвешивают 1 г B_2O_3 и растворяют в 1 л воды. Раствор содержит 0,001 г B_2O_3 в 1 мл; разбавлением этого раствора в 10 раз получают стандартный раствор с содержанием 0,0001 г B_2O_3 в 1 мл.

Для приготовления шкалы 0,2—2,0 мл стандартного раствора с интервалом в 0,2 мл помещают в фарфоровые чашечки, добавляют немного соды или едкого натра и выпаривают досуха. Образующиеся соли растворяют в серной кислоте, переносят в мерные колбочки или пробирки, добавляют кармин и серную кислоту до метки, как при анализе пробы, и перемешивают.

При содержании бора в сотых и тысячных долях процента вместо кармина применяют 0,25% раствор хинализарина. Колориметрическое определение с хинализаринном проводится так же, как с кармином, но содержание борного ангидрида в анализируемой пробе не должно превышать 0,025 мг в 25 мл.

Иодометрический метод

Метод, разработанный И. А. Столяровой [12] в лаборатории ВСЕГЕИ, основан на способности бороманнитовой кислоты выделять иод из растворов смеси иодида и иодата. Количество иода, выделенного бороманнитовой кислотой, определяется фотоколориметрическим путем. Иод, выделяющийся при добавлении смеси иодида и иодата к подкисленному раствору, предельно оттитровывают тиосульфатом. Присутствие фтора не мешает определению; соли аммония, алюминия, кремневая и угольная кислоты должны быть удалены.

Метод дает хорошие результаты при содержании бора от 0,02% до десятых долей процента.

Ход анализа. Навеску силиката 0,5 г сплавляют с 6-кратным количеством соды, сплав выщелачивают горячей водой, нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают горячей водой и отбрасывают.

К фильтрату прибавляют соляную кислоту до кислой реакции на лакмус, вносят 1,5—2 г NH_4Cl и добавляют по каплям аммиак до отчетливого запаха. Раствор сильно перемешивают, добиваясь коагуляции осадка. Отстоявшийся осадок отфильтровывают и промывают теплой водой. К полученному фильтрату прибавляют 1,5—2 г $NaOH$ и кипятят раствор до исчезновения запаха аммиака. После этого добавляют еще едкий натр и еще раз кипятят; отсутствие запаха аммиака указывает на полноту удаления аммонийных солей.

Подготовленный таким образом раствор нейтрализуют соляной кислотой (1:1) до слабокислой реакции по лакмусу и кипятят 10—15 мин. в колбе с обратным холодильником для удаления углекислого газа. Далее, в зависимости от содержания бора, или используют весь раствор или переносят его в мерную колбу и берут аликвотную часть.

К раствору добавляют по 4 мл растворов KJ и KJO_3 и оставляют стоять 40—60 мин.; затем выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата, сначала 0,5 н., под конец 0,05 н., не доводя

титрование до конца, оставляя жидкость слабо окрашенной в желтый цвет.

Если раствор был сильнокислым и иода выделилось много, следует добавить еще по 0,5 мл растворов KJ и KJO_3 . В случае выделения иода раствору надо дать постоять и оттитровать иод. В растворе должен оставаться избыток иодида и иодата.

Полученный раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл с притертой пробкой и разбавляют до метки водой. Далее раствор делят на две равные части, к одной из которых прибавляют 3,5 г маннита. Оба раствора оставляют на час, изредка помешивая тот, к которому добавлен маннит. Затем колориметрируют с помощью фотоколориметра раствор, к которому был прибавлен маннит, относительно того же раствора без маннита. По калибровочной кривой находят содержание бора.

Реактивы

1. *Иодид калия* — 40% водный раствор.
2. *Иодат калия* — 7% водный раствор.
3. *Маннит*
4. *Стандартный раствор борной кислоты*, содержащий 0,1 мг B_2O_3 в 1 мл

Построение калибровочной кривой

В мерные колбы с притертыми пробками емкостью 50 мл помещают 1—10 мл стандартного раствора, с интервалом в 1 мл, содержащего 0,1 мг B_2O_3 в 1 мл. Растворы разбавляют водой и подкисляют 1—2 каплями HCl (1:1). Затем прибавляют во все колбы по 4 мл растворов KJ и KJO_3 , выделяющийся иод оттитровывают сначала 0,5 н., затем 0,05 н. раствором тиосульфата натрия до бледножелтой окраски, оставляя небольшую часть иода не оттитрованной. Полученные растворы разбавляют водой до 50 мл и делят на две равные части, к одной из которых добавляют 3,5 г маннита.

После часа стояния и периодического перемешивания колориметрируют раствор, в который был добавлен маннит относительно другой части того же раствора с помощью фотоколориметра с синим светофильтром и кюветой толщиной 2 см. Полученные данные откладывают на графике оптическая плотность — концентрация борного ангидрида.

3. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА

Борную кислоту нельзя непосредственно титровать едкой щелочью, так как эта кислота очень слабая (pH эквивалентной точки около 11); при добавлении какого-либо многоатомного спирта (маннит, глицерин, инвертный сахар) борная кислота образует комплексные соединения, значительно сильнее диссоциированные, что дает возможность титровать ее в присутствии фенолфталеина или фенолового красного. Резкий переход окраски получается, когда на одну молекулу борного ангидрида прибавлена одна молекула едкого натра. Предварительно оттитровывают свободную соляную кислоту, применяя в качестве индикатора метиловый оранжевый.¹

¹ По данным Н. В. Левенфиш [7], более точные результаты получаются, если применять в качестве индикаторов метиловый красный и феноловый красный.

Маннит и инвертный сахар дают более отчетливое изменение окраски, чем глицерин.

Точность метода $\pm 0,1 - 0,5\%$; поэтому метод непригоден при содержании бора меньше $1-2\%$.

Ход анализа. Растворимые бораты разлагают 5% раствором HCl в круглодонной колбе с коротким горлом емкостью $200-250$ мл, снабженной обратным холодильником. В полевых условиях холодильник можно заменить трубкой длиной $80-100$ см, диаметром около 1 см, обернутой полосками фильтровальной бумаги, смоченными водой. Раствор кипятят $1-2$ мин., охлаждают и не фильтруя обрабатывают раствором хлорида бария. Неразлагаемые породы сплавляют с содой и разлагают сплав (стр. 277). Затем прибавляют раствор хлорида бария (10 г BaCl_2 для боратов, 30 г для силикатов) и $2-3$ капли фенолфталеина и отделяют железо и алюминий (стр. 278). Раствор с осадком переносят в мерную колбу емкостью $200-250$ мл и разбавляют водой до метки.

По отстаивании часть раствора, содержащую не менее 10 мг B_2O_3 , отфильтровывают через сухой фильтр в сухую колбу. Отмеренную часть фильтрата переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, подкисляют несколькими каплями соляной кислоты до кислой реакции и кипятят с обратным холодильником $15-20$ мин. для удаления углекислого газа. По охлаждении точно нейтрализуют $0,1$ н. раствором NaOH по метиловому оранжевому, добавляют фенолфталеин и $0,5-0,7$ г маннита (или 10 мл раствора инвертного сахара) и титруют до покраснения раствора. Затем прибавляют новую порцию маннита и снова титруют, повторяя эту операцию до тех пор, пока окраска не перестанет исчезать при добавлении маннита.

Титр раствора едкого натра устанавливают по борному ангидриду в тех же условиях. 1 мл $0,1$ н. раствора NaOH отвечает $0,003482$ г B_2O_3 .

В практике лаборатории ВСЕГЕИ наблюдались случаи анализа турмалина, содержащего сульфиды железа и меди. При обработке карбонатом бария железо осаждается, но медь частично переходит в раствор и вызывает преувеличенные результаты при титровании борной кислоты едкой щелочью. Если борат представлен только турмалином, можно удалить цветные металлы предварительной обработкой навески азотной кислотой ($1:2$).

При анализе боратов, разлагаемых кислотами, следует определять бор колориметрическим путем или отгонять его в виде борнометилового эфира.

При объемном определении бора в дистиллате, полученном отгонкой борнометилового эфира, в приемник добавляют едкий натр; раствор упаривают для удаления метилового спирта, далее подкисляют, кипятят и определяют бор, как описано на стр. 283.

При объемном определении необходимо соблюдать следующие условия:

- 1) ставить холостой опыт в тех же условиях и вводить поправку;
- 2) не допускать разогревания холодильника при нагревании кислых растворов, так как борная кислота частично перегоняется с парами воды;
- 3) перед титрованием полностью удалять углекислый газ кипячением, иначе результаты будут преувеличены.

Приготовление инвертного сахара

600 г сахара растворяют в 200 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды (не содержащей углекислого газа) и осторожно нагревают до полного растворения сахара и прояснения раствора. Кипятить раствор не следует, так как при этом инвертный сахар окрашивается в желтый цвет. Если раствор не вполне прозрачен, его быстро фильтруют через стеклянную вату. Затем раствор осторожно нагревают почти до кипения, прибавляют 5 мл 3 н. раствора HCl , сильно избалтывают 1—2 мин и приливают 300 мл воды, к которой добавлено 5 мл 3 н. раствора NaOH ; количество щелочи должно быть точно эквивалентно прибавленной кислоте. Раствор энергично перемешивают и по охлаждению прерывают его реакцию. Если он не строго нейтрален, добавляют вычисленное количество кислоты или щелочи.

V. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ БОРАТОВЫХ ПОРОД

Борную кислоту определяют из отдельной навески одним из описанных выше методов. В общем ходе анализа бор необходимо удалить, так как он может остаться частично с кремневой кислотой, частично с осадком полуторных оксидов и может исказить результаты определения кремнезема и алюминия. Бор удаляют с соляной кислотой и спиртом (стр. 84). Если борат растворим в кислотах, солянокислую вытяжку выпаривают досуха и дальше поступают как при анализе силикатов. Бор необходимо удалять и при определении щелочных металлов (стр. 122). Далее анализ ведется как обычно.

Кристаллизационная вода во многих боратах частично удаляется при температуре ниже 100° , поэтому обычный метод определения гигроскопической воды при $105\text{—}110^\circ$ может дать преувеличенные результаты. Гидратированные бораты обычно теряют воду ниже 200° , ашарит — при нагревании выше 800° . Если определять борную при прокаливании, то в остатке необходимо определить бор и внести поправку на улетучившуюся часть его. Бор исключительно прочно связан в турмалине, где он не удаляется даже при температуре 1100° [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Г. П., Цвик С. М. Зав. лаб., № 12, 1396 (1950).
2. Генерозов Б. А. Зав. лаб., XII, 25 (1946).
3. Зоркин Ф. П. Ж. прикл. хим., IX, 1505 (1936).
4. Казаринова-Окпина В. А. Зав. лаб., № 3, 263 (1948).
5. Коренман И. М. Ж. анал. хим., II, 153 (1947).
6. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р. Ж. анал. хим., VII, 128 (1952).

7. Левенфиш Н В Методика определения бора в соли и рапе Бюллетень Центральной соляной лаборатории НКПП, 1939
8. Левенфиш Н В Анализ турмалина Труды Центральной лаборатории треста «Русские самоцветы». Вып. 5, 1938
9. Мачигин А. А., Корзухина Т. Ф. ЖРФХО, 59, 573 (1927).
10. Методы анализа рассолов и солей Труды ВНИИГ, XXII (1950)
11. Мухин З С., Алешин А. Ф. Зав. лаб., XI, 1 (1945)
12. Столярова И. А. Колориметрическое определение бора в силикатах, содержащих фтор Информационный сборник ВСЕГЕИ, № 4 (1956).
13. Тагеева Н В Ж прикл. хим., VIII, 528 (1935).

АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ И РУД ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ниже рассматриваются методы анализа минералов и руд железа, марганца, хрома, никеля и кобальта. В каждый раздел включено описание методов определения малых содержаний этих металлов.

Изложению методического материала предпослана таблица (стр. 288—295), включающая сведения о составе, растворимости и других важных с аналитической точки зрения свойствах соединений рассматриваемых металлов.

ЖЕЛЕЗО И ЕГО РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Железо является одним из наиболее распространенных элементов земной коры; в том или ином количестве оно входит в состав громадного большинства природных образований. Широко распространены также крупные природные концентрации железа в виде его окислов, солей кислородных кислот и сульфидов. Железной рудой называется, однако, только такая горная порода, которая по содержанию железа и форме его нахождения может быть использована для промышленного извлечения металла.

Наиболее ценны в промышленном отношении руды, в которых преобладающими минералами являются безводные окислы железа — магнетит и гематит.

Магнетит, или магнитный железняк $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (72,36% Fe), иногда содержит изоморфную примесь марганца, реже хрома и ванадия. Для магнетита известны скопления его вместе с гематитом в кварцитах, образующие залежи так называемых железистых кварцитов. При выветривании магнетит с трудом поддается изменению, переходя в бурый железняк. Характерен также переход магнетита в гематит (мартит).

Разновидностями магнетита являются: *титаномагнетит* с содержанием TiO_2 , достигающим иногда до 25%; *магномагнетит*, или магниевый магнетит $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, где часть закиси железа изоморфно замещена магнием.

Гематит, или железный блеск Fe_2O_3 (69,96% Fe), из примесей чаще всего содержит FeO , SiO_2 (до 15%) и TiO_2 .

Магнетит и гематит растворимы в соляной кислоте, но растворение их протекает медленно (в особенности для гематита).

Основные свойства соединений черных металлов

Формула	Цвет и характер соединения	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другим свойства	Примечания
<i>Сульфиды</i>				
FeS	Черный, коллоидный	Нерастворим	Легко растворим в разбавленных HCl, H ₂ SO ₄ , CH ₃ COOH с выделением H ₂ S	Осаждается (NH ₄) ₂ S в присутствии винной кислоты
CoS (α)†	То же	То же	Свежеосажденный легко растворим в разбавленных минеральных кислотах. После стояния трудно растворяется в HCl, легко в царской водке	То же
NiS (α)†	»	»	То же	»
MnS	Телесного цвета, коллоидный	»	Растворим в разбавленных HCl, H ₂ SO ₄ , CH ₃ COOH	При кипячении с (NH ₄) ₂ S образуется зеленая модификация 3MnS · H ₂ O
<i>Гидроксиды</i>				
Fe (OH) ₂	Грязно-зеленоватый-серый, коллоидный	Практически нерастворим	Легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах и в CH ₃ COOH. Не растворим в избытке щелочи. NH ₄ OH осаждает неполно. Осаждение щелочью начинается при pH = 5,5	Легко окисляется на воздухе до бурого Fe(OH) ₃
Fe(OH) ₃	Красно-бурый коллоидный	Нерастворим	Начало осаждения при pH = 2,2. Осаждается полно NH ₄ OH и растворяется щелочей. Не осаждается из растворов, содержащих винную, лимонную и другие оксикислоты, глицерин, сахар. Не-	

Co(OH)_2	Розовый, коллоидный	То же	<p>полно осаждается и присутствует F. Легко растворим в минеральных кислотах. Может быть осажден в результате гидролиза в присутствии BaCO_3, ZnO (для создания условий необратимости гидролиза)</p> <p>Щелочи осаждают синий осадок основной соли, при избытке щелочи переходящей в розовую Co(OH)_2. Осадок легко растворим в минеральных кислотах. При стоянии на воздухе окисляется до Co(OH)_3 и бурет. NH_4OH нежно осаждает осевшую соль, растворимую в избытке с образованием малостойкого гексамина $[\text{Co(NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ грязно-желтого цвета. На воздухе раствор краснеет вследствие образования пентамина $[\text{Co(NH}_3)_5]\text{Cl}_2$</p>
Ni(OH)_2	Светлозеленый, коллоидный	Очень мало растворим	<p>Легко растворим в минеральных кислотах. На воздухе не окисляется. Начало осаждения при $\text{pH} = 6,7$. NH_4OH осаждает зеленую основную соль, растворимую в избытке с образованием синего соединения $[\text{Ni(NH}_3)_6]\text{X}_2$, где X — одновалентный анион</p>
Mn(OH)_2	Белый, коллоидный	Очень мало растворим	<p>Легко растворим в кислотах и в разбавленных растворах солей аммония. Осаждается щелочами. Начало осаждения при $\text{pH} = 8,5-8,8$. На воздухе окисляется, бурет</p>

1. 2. Модификации NiS и CoS постепенно переходят в 5-модификации, значительно менее растворимые.

Продолжение

Формула	Цвет и характер осадка	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другим свойствам	Примечания
$MnO(C_2O_4)_2$	Темнокоричневый, коллоидный	Практически нерастворим	Образуется при окислении $Mn(OH)_2$ кислородом воздуха, H_2O_2 , Br_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$ в аммиачном растворе, а также при окислении в азотнокислом растворе $KClO_3$ или $(NH_4)_2S_2O_8$. Не растворим в конц. HNO_3 . Легко растворяется в присутствии восстановителей (в том числе H_2O_2) в кислой среде	—
$Cr(OH)_3$	Серо-зеленый, коллоидный	Практически нерастворим	Растворим в кислотах и избытке щелочей. Осаждается $(NH_4)_2S$, NH_4OH и щелочами (растворим в избытке). Не осаждается в присутствии солей органических кислот (винной, лимонной)	Частично растворим в растворах аммонийных солей

Прочие соединения

$FeCO_3$	Белый, буряющий на воздухе	Практически нерастворим	Осаждается Na_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$ из растворов солей Fe^{2+} . Растворим в кислотах, а также в воде, насыщенной CO_2	—
$FePO_4$	Светложелтый	Практически нерастворим	Осаждается из растворов Fe^{2+} , в присутствии $Na_2C_2O_4$. Не растворим в CH_3COOH , растворим в минеральных кислотах	В кислых растворах образует бесцветный комплекс $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	Синий аморфный (берлинская лазурь)	Нерастворим. При малых концентрациях — синий	Образуется при взаимодействии Fe^{2+} с $K_4[Fe(CN)_6]$ (желтой кровяной солью). Не растворим в разбавленной HCl . Разлагается $NaOH$.	—

$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Синий (турбулентный)	Нерастворим	Концентрированные кислоты разлагают с образованием Fe^{2+} и HCN	—
$\text{K}_3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Белый	То же	Отношение к кислотам и щелочам аналогичное. Образуется при действии Fe^{2+} на раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красной кровяной соли)	—
$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	Темнокрасный	Растворим	Образуется при взаимодействии ионов Fe^{3+} и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. На воздухе синее Образуется при взаимодействии Fe^{2+} и SCN^-	Соединение является эфиром и другими растворителями. В зависимости от соотношения концентраций помимо $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ образуются окрашенные комплексы $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$
$\left[\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{C}_5\text{H}_4 \text{---} \text{COO} \diagup \text{Fe} \diagdown \\ \diagdown \end{array} \right]^+$	Фиолетовый	Растворим	Образуется при взаимодействии Fe^{3+} с салициловой кислотой в кислом растворе	—
$\left[\left(\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COO} \diagup \text{Fe} \diagdown \\ \diagdown \end{array} \right)_3 \right]^{3-}$	Желтый	То же	Образуется при взаимодействии тех же реагентов в щелочном растворе	—
FeC_2O_4	Белый	Нерастворим	В слабых кислотах не растворим. В присутствии окислителей, в том числе солей Fe^{3+} , легко растворяется	—

Продолжение

Формула	Цвет и характер соединения	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другие свойства	Примечания
$\left[\begin{array}{c} \text{CO} \quad \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Fe} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COO} \quad \text{COO} \\ \\ \text{HSO}_3 \end{array} \right]^+$	Красный	Растворим	Образуется при взаимодействии сульфосалициловой кислоты с ионом Fe^{3+} при $\text{pH}=2-2.5$. С повышением pH буреет	Основа для колориметрии
$\left[\left(\begin{array}{c} \text{CO} \quad \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Fe} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COO} \quad \text{COO} \\ \\ \text{HSO}_3 \end{array} \right)_3 \right]^{3-}$	Желтый	То же	Образуется при взаимодействии тех же соединений при $\text{pH}=8-11.5$	
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NONO})_3\text{Fe}$ (купферонат)	Красный	Нерастворим	Не растворим в кислотах. Растворим в эфире. Разрушается NH_4OH с выделением $\text{Fe}(\text{OH})_3$	—
$\text{Co}(\text{CN})_2$	Розовый	То же	Осаждается цианидами. Растворим в избытке осадителя с образованием бурого комплекса $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{4-}$; при действии окислителей — желтый раствор $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	—
$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Зеленоватый	Нерастворим	В разбавленных кислотах не растворим	—
$\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$	Синий	Растворим	Образуется при взаимодействии концентрированных растворов солей Co^{2+} и роданидов щелочей. Комплекс малоустойчив, при	—

			холом окраски в розовую. Извлекается смесью этилового спирта и эфира, ацетоном	--	
$\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	Темносиние кристаллы	Малорастворим	Осадки образуются при действии на раствор соли Co^{2+} роданомеркуриата калия $[\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]$; кристаллы выделяются при стоянии. Добавление Zn^{2+} вызывает немедленно образование смешанного осадка	—	
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Желтый кристаллический	То же	Образуется при действии KNO_2 на раствор соли кобальта, подкисленный до $\text{pH} = 4$	В присутствии Ca^{2+} и Pb^{2+} в осадок попадает и никель	
$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ONO})_3$	Пурпурно-красный	Практически нерастворим	Образуется при действии уксуснокислого раствора 2-нитрозо-3-нафтола на подкисленный раствор соли кобальта. В очень разбавленных растворах — красное окрашивание	—	
$\text{Ni}(\text{CN})_2$	Желто-зеленый	Нерастворим	Растворяется в избытке KCN с образованием желтого комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	—	
$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	То же	То же	Не растворим в HCl , растворим в избытке NH_4OH	—	
$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Зеленовато-желтый	» »	—	—	
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	Зеленый	Практически нерастворим	Растворим в разбавленных растворах минеральных кислот и CH_3COOH . Осаждается фосфатами из растворов соли никеля. Осаждение неполное	--	

Продолжение

Формула	Цвет и характер окисления	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другие свойства	Примечания
Ni_3AsO_8 Ni_3AsO_4	Зеленый	Практически нерастворим	Осаждаются арсенитами и арсенатами натрия, аммония	—
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{ON} \quad \text{N}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ni} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO}-\text{N} \quad \text{NO} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} $	Красный	Нерастворим	Осаждается раствором диметилглиоксима из нейтральных или щелочных растворов. Не растворим в избытке NH_4OH , растворим в минеральных кислотах. Со временем придает раствору бурую окраску	—
$\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Белый	То же	Осаждается $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Трудно растворим в HCl	—
$\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Розовый кристаллический	Мало растворим	Растворим в минеральных кислотах, не растворим в CH_3COOH	—
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ MnNH_4PO_4	Белый	Нерастворим	Осаждается фосфатами. Растворим в минеральных кислотах и CH_3COOH . В присутствии NH_4Cl и NH_4OH осаждается полностью в виде MnNH_4PO_4	—

CrPO_4	Зеленый аморфный	Нерастворим	Осаждается фосфатами из нейтральных или уксуснокислых растворов. Растворим в минеральных кислотах и растворах щелочей. Винная, лимонная кислоты и другие комплексообразователи препятствуют осаждению	—
H_2CrO_8	Синий	Растворим	Надхромовая кислота образуется при действии H_2O_2 на раствор бихромата в кислой среде. В водном растворе разлагается. Более устойчива в эфирном растворе	—
BaCrO_4	Желтый	Очень мало растворим	Осаждается из растворов, содержащих буферную ацетатную смесь. Растворим в HCl , HNO_3	—
PbCrO_4	Желтый	Нерастворим	Практически не растворим в разбавленных растворах HNO_3 (до 2 н.) и в CH_3COOH . Растворим в щелочах	—
Ag_2CrO_4	Красно-бурый	Мало растворим	Растворим в минеральных кислотах	—

Вторую большую группу железных руд представляют *бурые железняки* — руды, содержащие железо в форме гидратированных окислов. Химический состав природных гидратированных окислов железа может быть изображен общей формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В зависимости от содержания воды различают отдельные минералы — *гидрозематит, гетит, лимонит*.

Минералы этой группы представляют собой гели, коагулировавшие из коллоидных растворов. Они обладают большой адсорбционной способностью вследствие большой дисперсности слагающих их частиц. Этим объясняется загрязненность бурых железняков посторонними примесями. Основными примесями являются: кремневая кислота, окислы алюминия, марганца, никеля и кобальта, а также соединения фосфора, меди, хрома и ванадия. Иногда в них присутствуют также и органические вещества.

Бурые железняки легко растворяются в разбавленных кислотах.

Третью группу железных руд представляют карбонатные руды, заключающие железо в виде минерала *сидерита* FeCO_3 (48,30% Fe). Сидерит часто содержит изоморфную примесь марганца, магния и кальция.

К разновидностям сидерита относится сферосидерит — плотные землистые шаровидные образования со значительным содержанием глинистых веществ.

Сидерит легко окисляется, превращаясь в различные разновидности бурого железняка. В месторождениях железных руд сидерит сопровождается пиритом, сфалеритом, галенитом.

Второстепенное значение имеют силикатные руды железа.

Среди богатых железом минералов-силикатов отметим: *фаялит* $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, *шамузит* $3(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *тюрингит* — сложный алюмосиликат, содержащий 19—39% FeO и 7—32% Fe_2O_3 .

Сульфиды железа образуют большие скопления, однако богатые ими породы не относят к железным рудам.

Наиболее распространенным минералом этой группы является *пирит* (серный колчедан, железный колчедан) FeS_2 .

Пиритовые руды являются основным сырьем для получения серной кислоты. Иногда пирит содержит кобальт.

На земной поверхности пирит окисляясь переходит в сульфаты и гидраты окислов железа; последние в верхних частях месторождения образуют мощные залежи — так называемые железные шляпы, иногда обогащенные в нижних частях медью, золотом и серебром.

Марказит FeS_2 в отличие от пирита, никогда не встречается большими скоплениями.

Пирротин (магнитный колчедан) Fe_9S_{11} содержит примеси никеля, кобальта и платиновых металлов, чем определяется его промышленная ценность. В пирротине эти элементы изоморфно

замещают железо и частью примешаны в виде микроскопических вrostков других минералов, главным образом пентландита (Ni, Fe, Cu) S .

Пирротин растворим в соляной кислоте. Пирит и марказит в отсутствие окислителей практически не растворимы в соляной и серной кислотах. Все сульфидные минералы железа разлагаются азотной кислотой.

Состав железных руд

Содержание железа в рудах колеблется в широких пределах — от 25 до 70 %. Железные руды содержат большое количество различных примесей. Некоторые из этих примесей в процессе доменной плавки переходят в чугун, ухудшая качество выплавляемого металла. К вредным примесям относятся сера, фосфор, мышьяк, цинк и свинец.

Сера чаще всего представлена пиритом, реже другими сульфидами и сульфатами. Даже при небольшом содержании сера делает чугун и сталь хрупкими.

Фосфор обычно находится в железных рудах в виде апатита, реже — в виде виванита или сложных фосфатов. Содержание фосфора определяет способ выплавки стали, — поэтому при его определении требуется высокая точность. Содержание фосфора в гематитовых и магнетитовых рудах обычно не превышает сотых долей процента,¹ повышенное содержание фосфора отмечается нередко в бурых железняках (болотные руды) и карбонатах.

Мышьяк может содержаться в железных рудах в форме арсенипирита FeAsS и деллингита FeAs_2 , иногда в виде солей мышьяковой кислоты. Мышьяк нередко встречается в рудах осадочного происхождения (бурых железняках). Он является вредной примесью даже при малом содержании (сотые доли процента), так как придает чугуну хрупкость.

Цинк встречается в виде сфалерита (цинковой обманки ZnS). Вредное влияние цинка сказывается уже при содержании его 0,1 %.

К спутникам железа, улучшающим качество выплавляемого чугуна или попутно извлекаемым в процессе обогащения в качестве самостоятельного продукта, относятся марганец, ванадий, хром, титан, кобальт, никель и медь.

Ванадий в небольших количествах нередко встречается в железных рудах. Значительные его количества содержатся в титано-магнетитах. Иногда ванадий содержится в рудах осадочного происхождения.

Марганец представляет собой частую примесь к железным рудам разных типов. Его содержание колеблется в широких пределах — от тысячных долей до целых процентов. Особенно высоко содержание марганца в сидеритах и гидратированных минералах железа.

Никель иногда встречается в железных рудах, связанных генетически с выветриванием основных никельсодержащих силикатов. В пирротине нередко встречаются никельсодержащие сульфиды.

Кобальт, являющийся ценной примесью, встречается в минералах кобальт-пирит и линнит.

Хром нередко встречается в железных рудах в виде хромшпинелидов и изоморфной примеси.

Титан является постоянной примесью железных руд, частью входя в состав силикатов, частью в виде титанистого железняка и рутила. Повышенное содержание титана отмечается во многих магнетитовых рудах, а также в рудах осадочного происхождения.

¹ Иногда встречаются магнетитовые руды, содержащие до нескольких процентов фосфора.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

Для разложения навески руды применяются разнообразные методы — кислотная обработка, спекание или сплавление с щелочами, обработка плавиковой кислотой, комбинированное разложение. Выбор того и иного метода разложения определяется как целью анализа, так и характером анализируемого материала. Применяемые методы будут описаны в соответствующих разделах, — поэтому здесь мы ограничимся лишь некоторыми общими соображениями, относящимися к разложению навески.

1. Лучшим растворителем для наиболее ценных железорудных минералов — гидратированных и безводных окислов железа, а также карбонатных руд — является соляная кислота, в надлежащих условиях полностью переводящая их в раствор. Скорость растворения возрастает с повышением концентрации кислоты и температуры, при которой ведется разложение. Значительно труднее поддаются минералы-окислы железа действию серной, а особенно азотной кислот.

2. Сопутствующие железорудным минералам силикаты, в том или ином количестве содержащие железо, в весьма различной степени поддаются действию соляной кислоты. Некоторые из них полностью разлагаются, а некоторые нацело остаются в нерастворимом остатке. Разложение силикатов иногда протекает более полно, если обработка ведется смесью соляной и серной кислот и заканчивается нагреванием до появления паров серной кислоты.

3. Минералы-сульфиды железа в собственно железных рудах или отсутствуют или содержатся в виде незначительной примеси. Для определения серы навеска должна быть подвергнута окислительной кислотной обработке или окислительному щелочному спеканию с дальнейшим выщелачиванием спека водой и определением сульфат-иона в водной вытяжке.

Если минералы-сульфиды железа преобладают в составе руды, последняя уже не представляет промышленного интереса как железная руда, но приобретает интерес как руда серная.

Как указывалось выше, пирит практически не поддается действию соляной кислоты в отсутствие окислителей. При длительной обработке руды соляной кислотой небольшие количества серы переходят в раствор в виде сульфата за счет кислорода воздуха. Если в руде наряду с пиритом присутствуют минералы-окислы железа, то за счет образующейся соли окиси железа происходит окисление части серы пирита. В итоге в солянокислой вытяжке, помимо железа минералов-окислов, оказывается значительное количество серы в форме сульфата, а также часть железа пирита.

4. Если в задачи анализа входит определение содержания кремнезема (а также при полном анализе, включающем определение кремнезема), навеску руды обрабатывают соляной кислотой или смесью соляной и серной кислот, раствор выпаривают, отделяют

обычными методами нерастворимый остаток и подвергают его сплавлению с содой. После отделения кремневой кислоты раствор соединяют с основным раствором — кислотной вытяжкой. Непосредственное сплавление навески с содой (или с содой и окислителями) при высоком содержании железа производить нежелательно, так как оно ведет к порче платинового тигля.

Для большинства железных руд полное разложение может быть достигнуто спеканием навески с небольшим количеством соды (меньшим, чем навеска) и последующим разложением спека соляной кислотой.

5. Если кремнезем не входит в перечень требующихся определений, пригодны оба варианта разложения навески, причем нерастворимый остаток вместо сплавления может быть переведен в раствор обработкой плавиковой и серной кислотами. Иногда нерастворимый остаток достаточно сплавить с пиросульфатом калия и раствор этого сплава присоединить к основному раствору.

6. Если задачей анализа является определение ванадия и хрома, наилучшим методом разложения навески следует считать щелочную окислительную плавку (со смесью едкого натра и перекиси натрия или соды и селитры), ведущуюся в этом случае в железных или никелевых тиглях; при экспрессном анализе иногда оказывается возможным сплавлять навеску в стеклянных пробирках.

7. Если руда содержит сульфиды или органические вещества, навеску для общего ее анализа или для определения отдельных компонентов (кроме серы и закисного железа) следует подвергать перед растворением обжигу при невысокой температуре.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА

Определение включает два этапа: 1) разложение навески, ставящее задачей полный перевод в раствор железа, в какой бы форме оно ни находилось в руде и 2) непосредственное определение железа в полученном растворе.

1. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ КИСЛОТОЙ

После предварительного обжига навеска разлагается соляной кислотой, переводящей в раствор основную массу заключенного в ней железа. Нерастворимый остаток подвергается той или иной обработке с целью извлечения оставшегося в нем железа. В тех случаях когда после обработки кислотой остается небольшой бесцветный остаток и не требуется особо высокой точности анализа, от обработки нерастворимого остатка можно отказаться.

Обработка навески соляной кислотой

Навеску руды 0,4—1,0 г (в зависимости от ожидаемого содержания железа), помещают в фарфоровый тигель и прокалывают

в муфеле при невысокой температуре.¹ Прокаленную навеску переносят в коническую колбу емкостью 250—300 мл и разлагают 15—25 мл конц. HCl . Растворение ведут при умеренном нагревании (раствор не должен кипеть). Колбу во время нагревания покрывают часовым стеклом или воронкой с отрезанным концом. Если разложение идет медленно и заметна убыль жидкости в колбе, ее пополняют добавлением соляной кислоты.

Если руда относится к легко разлагаемым кислотами, то уже через 15—20 мин. на дне колбы остается белый или серовато-белый остаток кварца и силикатов. Если руда трудно разлагается и остаток окрашен в темный цвет, могут быть рекомендованы следующие приемы для повышения полноты извлечения железа:

а) к раствору можно прибавить 5—10 капель HF и довести его до слабого кипения (в вытяжном шкафу); по окончании разложения навески к раствору добавляют 1—2 мл насыщенного раствора H_3BO_3 для связывания фтор-иона;

б) к раствору можно прибавить 1—2 мл 10% раствора SnCl_2 , восстанавливающего трехвалентное железо до двухвалентного и облегчающего перевод в раствор гематита и магнетита.

В большинстве случаев указанными методами удается практически полностью разложить навеску руды.

Разложение нерастворимого остатка

В тех случаях когда не удается достаточно полно разложить навеску или требуется повышенная точность анализа, нерастворимый остаток должен быть разложен одним из нижеописываемых методов. Выбор метода обуславливается характером анализируемой руды.

Сплавление нерастворимого остатка с содой. Навеску руды разлагают соляной кислотой. По окончании видимого разложения раствор разбавляют 50 мл воды и по отставивши осадка фильтруют через фильтр средней плотности; промывание осадка ведется горячей водой, подкисленной соляной кислотой, а под конц 2—3 раза чистой водой. Влажный осадок с фильтром помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют. Затем прибавляют 2,5—3 г Na_2CO_3 , перемешивают с нерастворимым остатком и сплавляют. Сплавление считается законченным, когда масса в тигле становится однородной и легко подвижной. После этого сплав охлаждают, помещают в стакан, приливают 20—30 мл воды, и, покрыв часовым стеклом, добавляют соляной кислоты до прекращения выделения пузырьков углекислого газа.

В зависимости от задания либо присоединяют этот раствор к солянокислой вытяжке, либо определяют железо отдельно в обоих растворах.

¹ При анализе окисленных руд, заведомо не содержащих сульфидов и органических веществ, эта операция пропускается.

Сплавление нерастворимого остатка с пиросульфатом калия. Иногда¹ для перевода железа нерастворимого остатка в растворимую форму оказывается достаточным сплавление с пиросульфатом калия. Такой путь разложения следует предпочесть если в дальнейшем имеется в виду восстанавливать железо хлористым оловом, так как при сплавлении нерастворимого остатка с содой возможно загрязнение раствора платиной, затрудняющей восстановление железа.

Слабопрокаленный нерастворимый остаток сплавляют в фарфоровом тигле с 6—8-кратным количеством пиросульфата калия. Сплав выщелачивают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Раствор присоединяют к солянокислой вытяжке или анализируют отдельно.

Если в дальнейшем предполагают восстановление железа вести в сернокислом растворе, сплав растворяют в разбавленной серной кислоте.

Разложение нерастворимого остатка плавиковой и серной кислотами. К остатку в платиновом тигле прибавляют 1 мл H_2SO_4 (1:1) и 5—8 мл HF. Выпаривают до появления густых паров серной кислоты, охлаждают, разбавляют водой, нагревают до растворения солей и присоединяют к основному раствору.

Этот способ более длителен, чем способ сплавления, но более точен. Его следует предпочесть при анализе кремнеземистых руд, так как удалением всего кремнезема исключается возможность адсорбции железа осадком кремневой кислоты.

Разложение навески плавиковой и серной кислотами без предварительной обработки соляной кислотой применяется преимущественно при анализе силикатных пород и минералов. Ход анализа описан в разделе «Силикаты».

2. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ СПЕКАНИЕМ С СОДОЙ²

Разложение руды достигается спеканием навески с небольшим (меньшим, чем навеска) количеством соды и последующим разложением спека соляной кислотой [15]. Такой путь разложения обеспечивает полное извлечение железа в раствор для многих типов железной руды. В случае если после разложения спека все же остается окрашенный остаток, не растворимый в соляной кислоте, он может быть разложен одним из описанных выше методов.

Навеску руды 0,5 г помещают в платиновый тигель и смешивают с помощью стеклянной палочки с 0,3 г чистой Na_2CO_3 . Тигель, покрытый крышкой, нагревают в муфеле при температуре порядка 1000—1100° в течение 1 мин. (при температуре 900° в течение 2—3 мин.). По охлаждении тигля извлекают спек, окрашенный в темный

¹ Например, при малом содержании кремнезема в нерастворимом остатке.

² Метод включен в ГОСТ 5424—50.

цвет, в стакан прибавляют 10—15 мл воды и 20—25 мл конц. HCl. Раствор нагревают до разложения спека. Частицы спека, оставшиеся в тигле, также растворяют при нагревании в соляной кислоте (1:1), присоединяя полученный раствор к основному.

Практика показала, что для большинства железных руд этот метод дает хорошие результаты, удовлетворяя вместе с тем требованиям быстроты разложения.

IV. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

В практике рудного анализа для конечного определения железа в растворе применяются почти исключительно объемные методы, основанные на окислительно-восстановительных реакциях.

Большая часть существующих методов объемного определения железа предусматривает предварительное восстановление его до двувалентного и последующее титрование раствором окислителя. Различные варианты этих методов отличаются друг от друга выбором восстановителя и окислителя, условий восстановления и способа удаления избытка восстановителя.

В последнее время получили распространение методы, основанные на титровании трехвалентного железа растворами восстановителей; эти методы удобны потому, что после разложения навески железо обычно находится в растворе в трехвалентной форме. В настоящем разделе мы приводим комплексометрический и меркурометрический методы определения содержания железа. Методы восстановления железа трехвалентным титаном и двувалентным хромом не нашли широкого применения в практике анализа минерального сырья из-за сложности аппаратуры. Мало распространены также методы, основанные на восстановлении железа под-ионом или титрованным раствором аскорбиновой кислоты.

При оценке методов определения железа следует учитывать возможность присутствия в подготовленном растворе, помимо ионов трехвалентного железа, и других ионов, способных к восстановлению и последующему окислению при титровании (титан, ванадий, иногда мышьяк, молибден и др.). Обычно их содержание невелико; однако если при очень небольшом содержании (менее 0.1%) этими сопутствующими ионами можно пренебречь, то при более высоких содержаниях их необходимо учитывать. Существенны также вопросы о методе удаления избытка восстановителя, о выборе индикатора, о кислотности раствора и выборе кислоты.

Лучшими восстановителями для окисного железа являются хлорид олова и металлический висмут, не восстанавливающие титан и восстанавливающие ванадий до четырехвалентного. Следует подчеркнуть, что восстановление ванадия неизбежно при применении любого восстановителя, обеспечивающего восстановление железа. Сероводород и сернистый газ не восстанавливают титан, однако работа с этими восстановителями очень трудоемка и не выдержи-

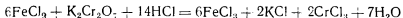
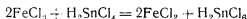
вает масштабов массовых анализов. Восстановление железа металлическим кадмием и цинком или их амальгамами целесообразно при отсутствии в анализируемом растворе других ионов, способных восстанавливаться. Если подобные ионы содержатся в растворе, от восстановления амальгамами и металлами (кроме висмута) следует отказаться. Будучи очень сильными восстановителями, они восстанавливают титан до трехвалентного, ванадий — до двух- или трехвалентного и т. д., и расчет содержания железа делается неосуществимым даже при известном содержании сопутствующих элементов.

Из окислителей применяют бихромат или перманганат калия. Первому следует отдать предпочтение. Более низкий окислительный потенциал бихромата калия по сравнению с перманганатом позволяет вести титрование в солянокислых растворах без опасения окисления хлор-иона. Кроме того, бихромат калия не окисляет четырехвалентного ванадия, а его титрованные растворы отличаются большей стойкостью, чем растворы перманганата. При титровании раствором бихромата калия индикаторами являются: дифениламин, дифенилaminсульфоновая или фенилантраниловая кислота.

При восстановлении металлами и жидкими амальгамами вопрос об удалении избытка восстановителя отпадает, а при восстановлении сероводородом или сернистым газом это легко достигается кипячением раствора. Если восстановление велось хлоридом олова, удаление избытка восстановителя осуществляется либо окислением его солями двухвалентной ртути, либо окислением бихроматом калия с использованием метиленовой сини или кремнемолибденовой кислоты в качестве индикатора, позволяющего фиксировать момент окончания окисления избытка хлорида олова.

1 ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ХЛОРИДОМ ОЛОВА, УДАЛЕНИЕ ЕГО ИЗБЫТКА СОЛЯМИ РТУТИ И ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРОМ БИХРОМАТА КАЛИЯ

В основе метода лежат следующие реакции:



Ход анализа. Навеска разлагается одним из описанных выше методов. Раствор, имеющий объем порядка 25—30 мл и заключающий не менее 15 мл HCl, нагревают и по каплям прибавляют 10% раствор SnCl₂ в 20% соляной кислоте до обесцвечивания, свидетельствующего об окончании восстановления железа. Раствор во время восстановления следует энергично перемешивать. Избыток раствора хлорида олова не должен превышать одной капли.

Восстановленный раствор быстро охлаждают, разбавляют до 100—150 мл холодной водой и прибавляют 5 мл насыщенного раствора HgCl_2 или 5 мл подкисленного 7% раствора HgSO_4 .

После нескольких минут стояния раствор разбавляют водой до 200—250 мл, прибавляют 10 мл смеси серной и фосфорной кислот, 2—3 капли раствора дифениламина (дифениламинсульфоната натрия или бария) и титруют 0,1 н раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до исчезновения фиолетовой окраски.

Содержание железа вычисляют по формуле

$$\% \text{ Fe} = \frac{VT(100)}{a}$$

где V — объем раствора бихромата калия, мл;

T — титр раствора бихромата калия по железу;

a — навеска, г.

1 мл 0,1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ отвечает 0,005585 г Fe.

Примечания. 1. Если при прибавлении раствора соли ртути осадка не образуется, это свидетельствует о недостаточном количестве выделенного хлорида олова и исполном восстановлении им трехвалентного железа; если образуется обильный осадок каломели, это указывает на большой избыток хлорида олова. В обоих случаях анализ следует считать испорченным.

2. При избытке хлорида олова (которого нельзя допускать) осадок каломели иногда чернеет вследствие восстановления ртути до металлической. Анализ в таком случае также следует считать испорченным.

3. Если при разложении нерастворимого остатка производилось сплавление его в платиновом тигле, возможно наличие платины в растворе; хлорид олова восстанавливает ее с образованием устойчивых коллоидных растворов, сильно окрашенных (желтые, коричневые) даже при очень малом содержании платины. В связи с этим следует избегать сплавления навески в платиновых тиглях.

4. Добавление фосфорной кислоты необходимо для связывания образующегося в процессе титрования трехвалентного железа в бесцветный комплексный ион. Кроме того, добавление фосфорной кислоты понижает окислительный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и предотвращает окисление ионами Fe^{3+} дифениламина раньше чем все железо будет окислено бихроматом калия.

Реактивы

1. Хлорид олова — 10% раствор в 20% соляной кислоте.

2. Раствор селены — насыщенный (около 6 г на 100 мл) или раствор сульфата окисной ртути — 7%. 7 г HgSO_4 растворяют в 100 мл воды, подкисленной серной кислотой до растворения образующейся мути. При отсутствии HgSO_4 растворяют при нагревании 50 г металлической ртути в концентрированной серной кислоте (100—120 мл); по окончании растворения охлаждают раствор и разбавляют его водой до 1 л.

3. Раствор дифениламина (1%) в концентрированной серной кислоте. Более резкий переход дает дифениламинсульфонат натрия или бария. Приготовление реактива см. стр. 61.

4. Кислотная смесь — равные объемы разбавленных (1:1) кислот: фосфорной и серной.

5. Раствор бихромата калия, титр которого можно установить по стандартному образцу железной руды № 1-а или № 3. Для этого 2—3 навески руды растворяют в соляной кислоте; далее восстанавливают железо и окисляют его раствором бихромата калия так, как это было описано выше. Если a — навеска руды, c — процентное содержание в ней железа, V — объем раствора бихромата калия, то титр последнего по железу будет равен

$$T = \frac{ac}{100V}$$

2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ХЛОРИДОМ ОЛОВА, УДАЛЕНИЕ ЕГО ИЗБЫТКА РАСТВОРОМ БИХРОМАТА КАЛИЯ И ТИТРОВАНИЕ ЭТИМ ЖЕ РАСТВОРОМ

Метод позволяет избежать употребления ядовитых соединений ртути, а иногда и дефицитной фосфорной кислоты.

После восстановления трехвалентного железа хлоридом олова в растворе находятся два восстановителя: двухвалентное железо и избыток хлорида олова с нормальными окислительными потенциалами соответственно $+0,76$ и $+0,20$ в. Очевидно, что при введении бихромата калия в первую очередь будет окисляться избыток хлорида олова и лишь после того, как он будет полностью окислен, начнется окисление железа. Поэтому при наличии соответствующего индикатора (метиленовая синь, кремнемолибденовая кислота) можно провести дифференциальное титрование раствором бихромата калия обоих восстановителей.

Ход анализа с применением метиленовой сини. К раствору хлорного железа прибавляют по каплям раствор хлорида олова до перехода окраски в слабожелтую. Затем прибавляют 5 капель метиленовой сини и продолжают восстановление до полного обесцвечивания, после чего разбавляют до 250—300 мл водой, насыщенной воздухом.¹

После разбавления раствор должен окраситься в бледносиний цвет, что указывает на полноту окисления избытка хлорида олова и лейкооснования метиленовой сини. Если синяя окраска не появилась, прибавляют из бюретки несколько капель раствора бихромата калия до ясного посинения.

К подготовленному таким образом раствору добавляют 5 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1), 3—4 капли раствора фенилантраниловой кислоты и титруют трехвалентное железо 0,1 н. раствором $K_2Cr_2O_7$ до появления не исчезающего вишнево-красного окрашивания. Учитывают объем титрованного раствора, начиная с момента полного окисления олова (с посинения раствора).

При отсутствии фенилантраниловой кислоты ее можно заменить дифениламином или бариевой (натриевой) солью дифениламиносульфокислоты. Окисление избытка хлорида олова ведется в этом случае так же, как описано выше. По охлаждении раствора в него вводят 10 мл смеси серной и фосфорной кислот, разбавляют до 200—250 мл, прибавляют 2—3 капли раствора индикатора и титруют раствором бихромата калия до появления фиолетово-буровой окраски.

Ход анализа с применением кремнемолибденовой кислоты. Кремнемолибденовая кислота восстанавливается хлоридом олова, образуя продукт восстановления, окрашенный в синий цвет. При окислении избытка олова бихроматом калия синий цвет переходит в

¹ В склянку с несколькими литрами дистиллированной воды пропускается струя воздуха при помощи аспиратора или водоструйного насоса.

бледнозеленоватый, что указывает на конец реакции, после чего можно вести титрование железа.

Титрование производят с фенилантраниловой кислотой без добавления фосфорной кислоты или с дифениламиноом в присутствии фосфорной кислоты.

Восстановление железа хлоридом олова производят так же, как это было описано выше. Затем прибавляют 1—2 капли кремнемолибденовой кислоты и горячий раствор титруют раствором бихромата калия до перехода синей окраски в зеленоватую.¹ Дальнейшее титрование ведется аналогично титрованию с метиленовой синью.

Реактивы

1. Метиленовая синь — 0,02% водный раствор.

2. Раствор кремнемолибденовой кислоты. 0,17 г Na_2SiO_3 растворяют в 5 мл воды, прибавляя несколько капель 5% раствора NaOH для обеспечения полного растворения. Прозрачный раствор вливают в раствор молибдата аммония, приготовленный путем растворения 0,44 г соли в 15 мл воды. Далее разбавляют раствор до 25 мл водой и прибавляют 1 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1). Раствор окрашивается в желтый цвет.

Можно приготовить раствор силиката натрия сплавлением 0,1 г измельченного чистого кварца или кварцевого песка с 0,2 г соды и растворением сплава в 5 мл воды (с добавлением в случае необходимости нескольких капель раствора щелочи). Полученный раствор обрабатывают молибдатом аммония, как описано выше.

Раствор кремнемолибденовой кислоты до употребления должен постоять 1—2 дня.

3. Раствор фенилантраниловой кислоты. 0,4 г Na_2CO_3 растворяют в 30 мл теплой воды, прибавляют 0,4 г фенилантраниловой кислоты и по растворении ее разбавляют раствор водой до 100 мл.

3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ХЛОРИДОМ ОЛОВА, УДАЛЕНИЕ ЕГО ИЗБЫТКА СОЛЯМИ РТУТИ И ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРОМ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

Восстановление трехвалентного железа ведется так же, как описано выше (стр. 303). Титрование образовавшегося двухвалентного железа осуществляется перманганатом калия в солянокислом растворе. Для предотвращения окисления ионов хлора перманганатом калия в титруемый раствор вводят фосфорную кислоту и сульфат марганца.

Ход анализа. После восстановления железа хлоридом олова к раствору добавляют 5 мл насыщенного раствора HgCl_2 (или HgSO_4), 40—50 мл смеси Рейнгаарда и разбавляют водой до 450—500 мл. В полученном растворе должно содержаться не более 10 мл конц. HCl .

Далее титруют двухвалентное железо 0,1 н. раствором KMnO_4 до появления розового окрашивания.

¹ Недостатком рассматриваемого варианта является нечеткий конец реакции при титровании избытка хлорида олова.

Р е а к т и в

Смесь Рейнгаарда. 70 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 500 мл воды, прибавляют 130 мл конц. H_2SO_4 и 130 мл H_3PO_4 уд. веса 1,70. По охлаждении разбавляют водой до 1 л

4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ВИСМУТОМ И ТИТРОВАНИЕ БИХРОМАТОМ КАЛИЯ

Металлический висмут является очень удобным восстановителем для железа, так как, благодаря относительно высокому окислительно-восстановительному потенциалу (+0,21в), он не восстанавливает титана. По данным В. С. Сырокомского [9] ванадий количественно восстанавливается висмутом до трехвалентного и при стоянии раствора в открытой колбе в течение 30—40 мин. полностью окисляется до четырехвалентного, если раствор не содержит фосфорной кислоты. Имеются указания, что медь при содержании свыше 0,5% мешает определению железа.

Восстановление можно проводить в соляно- или серноокислых растворах при концентрации кислоты не ниже 2 н. Удобно проводить его в редукторе; описание устройства редуктора и работы с ним — см. стр. 751.

Ход анализа. Перед началом работы висмут активируют, пропуская через редуктор около 200 мл 2 н. H_2SO_4 или HCl , нагретой до 30—40°.

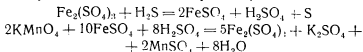
Подлежащий восстановлению теплый раствор соли трехвалентного железа, содержащий в 100 мл около 5 мл свободной HCl (или H_2SO_4), пропускают через редуктор с такой скоростью, чтобы в секунду вытекало 2—3 капли жидкости.¹ Затем через редуктор пропускают 5% HCl или H_2SO_4 , следя за тем, чтобы уровень жидкости не опускался ниже поверхности металла.

В восстановленном растворе железо оттитровывают раствором бихромата калия в присутствии фенилантрапиновой кислоты. Если в качестве индикатора применяют дифениламин, то к раствору необходимо добавить фосфорную кислоту (стр. 304).

Металлический висмут дробят молотком до крупности зерна 1—2 мм, отсеивают от мелочи и помещают в редуктор так, чтобы высота слоя металла составляла около 120 мм. Порошкообразный висмут можно сплавить в фарфоровом тигле под слоем флюса из буры. На то время, когда редуктор не работает, висмут лучше высыпать в стакан и хранить под слоем воды или 0,1 н. HCl . На холоду соляная кислота указанной концентрации на висмут не действует.

5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА СЕРОВОДОРОДОМ И ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРОМ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

В основу метода положены следующие реакции:



¹ При очень высоком содержании железа раствор следует вторично пропустить через редуктор.

Ход анализа. Навеску руды (0,3—1,0 г) разлагают в платиновой чашке 10—15 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1) и 10—15 мл HF . Разложение ведется при умеренном нагревании на теплой плитке и обычно заканчивается через 20—30 мин. По окончании разложения усиливают нагревание и дают идти густым парам серной кислоты до тех пор, пока в чашке не останется лишь несколько миллилитров раствора. После охлаждения вливают в чашку холодную воду (70—80 мл) и нагревают раствор до полного растворения сульфатов.

Полученный таким образом сернокислый раствор переводят в колбу для восстановления, снабженную газоприводной и газоотводной трубками. Желательно пользоваться колбой типа промывалки с пришлифованной пробкой, в которую впаяны стеклянные трубки, — одна из них должна быть длинной, почти достигающей дна колбы (приводящая газ), другая короткой. При отсутствии такой колбы можно пользоваться обычной промывалкой с резиновой пробкой, в которую вставляются трубки. Емкость колбы 300—500 мл.

Раствор разбавляют примерно до 200 мл и прибавляют для окисления примесей несколько капель раствора перманганата калия до появления слабой окраски. Далее пропускают через раствор медленный ток сероводорода в течение 30 мин., а затем, не прекращая тока сероводорода, нагревают раствор еще в течение 15 мин., доводя его почти до кипения. После этого прекращают ток сероводорода и в течение 20 мин. пропускают через кипящий раствор углекислый газ. Полноту удаления сероводорода контролируют с помощью бумажки, пропитанной уксусом свинца; при внесении такой бумажки в струю выходящего пара не должно появляться темное пятно сульфида свинца. При кипячении сера сбивается в комки и раствор делается прозрачным.

Раствор охлаждают, не прерывая тока углекислого газа. По охлаждении вынимают пробку с трубками, омывают их водой и титруют двувалентное железо 0,1 н. раствором KMnO_4 .

Метод дает достаточно хорошие результаты, однако неудобен при массовой работе. Применение его целесообразно для руд с высоким содержанием силикатов.

6. ОСЛОЖНЕНИЯ, ВНОСИМЫЕ В ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ПРИСУТСТВИЕМ ДРУГИХ ИОНОВ

Титан мешает определению только в случае применений очень сильных восстановителей — металлов типа цинка, кадмия или их амальгам. Хлорид олова не восстанавливает титана, так же как висмут и сероводород.

Ванадий восстанавливается хлоридом олова, сероводородом и сернистой кислотой до четырехвалентного соединения. Треххлористый титан восстанавливает ванадий до трехвалентного, а металлы и их амальгамы — до двувалентного.

Обычно считают, что бихромат калия не окисляет четырехвалентного ванадия; таким образом, если железо определяется восстановлением хлоридом олова и дальнейшим окислением бихроматом калия, ванадий не мешает определению. По нашим наблюдениям ванадий, при его содержании свыше 10 мг в анализируемом растворе, обуславливает повышенные результаты для железа. Поэтому мы рекомендуем в таких случаях вводить в раствор немного фторида натрия (5 мл 5% раствора), связывающего ванадий в комплексный анион.

Если восстановление ведется сероводородом, ванадий мешает не только тем, что восстанавливается до VO^{2+} и при последующем титровании перманганатом калия окисляется, но и тем, что в его присутствии идет частичное окисление сероводорода до соединений серы, титруемых перманганатом.

Мышьяк восстанавливается хлоридом олова и мешает определению железа. Его необходимо предварительно удалить осаждением сероводородом или нагреванием солянокислого раствора (без кипячения) с 0,5—1,0 мл раствора SnCl_2 в течение 30 мин. Мышьяк при этом улетучивается.

7. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Трилон Б¹ образует с трехвалентным железом устойчивое при $\text{pH} = 1\text{—}3$ внутрикомплексное соединение, что дает возможность титровать железо без его предварительного восстановления. О конце реакции судят по исчезновению окраски роданидного или сульфосалицилатного комплекса железа [14, 24].

В слабокислой среде определению железа не мешают ионы кальция, магния, марганца, алюминия, а также кремневая кислота. Ионы двухвалентного железа не титруются трилоном, поэтому железо в анализируемом растворе должно быть предварительно окислено.

Ход анализа. Навеску руды 0,1—0,3 г разлагают соляной кислотой или спеканием с содой. Если руда содержит закисное железо, то при разложении кислотами оно должно быть полностью окислено.

Полученный солянокислый раствор трехвалентного железа нейтрализуют аммиаком до начала выпадения осадка гидроокисей; при этом изменяется окраска раствора. Для растворения осадка к раствору добавляют 1—2 капли конц. HCl , разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 3 капли 20% раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода красно-фиолетовой окраски в лимонно-желтую.

Вместо сульфосалициловой кислоты можно применять в качестве индикатора роданид аммония. В этом случае к испытуемому

¹ Сведения о трилоне Б и приготовлении его раствора — см. стр. 950.

раствору прибавляют 5 мл 40% раствора NH_4SCN и титруют 0,05% раствором трилона Б до перехода кроваво-красного окрашивания в желтое.

Титр 0,1 н. раствора трилона Б следует проверить по стандартному образцу железной руды.

8. МЕРКУРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Трехвалентное железо переводится в комплексное родановое соединение, которое затем восстанавливается нитратом закисной ртути. Концом титрования является исчезновение красной окраски раствора [16, 22].

Титрование можно проводить в сернокислых растворах при концентрации кислоты от 0,01 до 2,2 н. Допустимо присутствие азотной кислоты, не содержащей окислов азота; в этом случае необходимо титровать быстро во избежание окисления закисного железа. Концентрация соляной кислоты не должна превышать 0,1 н.; при более высоком ее содержании получаются преувеличенные результаты из-за образования осадка каломели. Небольшие количества хлорной и плавиковой кислот не мешают определению железа.

Количество меди в анализируемом растворе не должно превышать 1 мг, количество ванадия — 0,5 мг. Если кислотность раствора не превышает 0,2 н., определение железа возможно при содержании ванадия до 2 мг. Для успешного выполнения определения железа необходим большой избыток роданида аммония (отношение количества роданида к железу не ниже 14 : 1).

Метод этот можно применять при содержании в анализируемом растворе от 5 до 200 мг Fe.

Ход анализа. Навеску руды 0,2—0,3 г разлагают соляной кислотой; если руда содержит закисное железо, под конец добавляют немного азотной кислоты. Раствор переводят в сернокислый добавлением 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпариванием до появления ее паров. Можно разложить навеску руды сплавлением или спеканием и растворить сплав в разбавленной серной кислоте.

Полученный раствор разбавляют водой до 150—200 мл; прибавляют 5—25 мл 25% раствора NH_4SCN (из расчета 5 мл на 0,1 г Fe_2O_3), охлаждают до комнатной температуры и сейчас же титруют 0,1 н. раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ до исчезновения красного окрашивания.

Если руда содержит более 0,4—0,5% Си, железо предварительно выделяют осаждением аммиаком.

Приготовление 0,1 н. раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

Растворяют при слабом нагревании 28,0 г $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл воды, подкисленной 10 мл конц. HNO_3 , не содержащей окислов азота. Если раствор мутный, его фильтруют, после чего вводят 2—3 капли металлической ртути и разбавляют до 1 л водой. Раствор сохраняют в склянке из темного стекла. В этих условиях раствор устойчив в течение 2—3 месяцев.

Титр раствора нитрата закиси ртути устанавливают титрованием 0,1 н. раствором железо-аммонийных квасцов; еще лучше устанавливать титр по стандартному образцу железной руды.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА, «РАСТВОРИМОГО В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ»

Для промышленной оценки руды существенно установить процентное содержание железа, представленное рудными минералами-окислами железа, гидратированными или безводными, а также карбонатом железа. Поскольку эти железорудные минералы растворимы в соляной кислоте, принято для оценки содержания их определять железо, переходящее в раствор при обработке навески соляной кислотой. Этой части железа, заключенного в руде, присвоено название «растворимого железа».

Минералы-окислы железа обычно сопровождаются силикатами, содержащими железо, а иногда и другими железосодержащими нерудными минералами. При обработке кислотой это нерудное железо в той или иной мере также переходит в раствор; мера растворения железа при этом зависит и от природы нерудных минералов и от условий обработки (от концентрации кислоты, температуры и продолжительности обработки). В соответствии с этим условия обработки должны быть выбраны таким образом, чтобы они обеспечивали полный переход в раствор железа рудных минералов; в то же время условия обработки должны быть достаточно мягкими, чтобы по возможности полностью сохранить в нерастворимом остатке железо нерудных минералов.

К сожалению, стандартизировать эти условия нельзя. Различные железорудные минералы растворяются неодинаково: легче растворяются сидерит (FeCO_3) и гидратированные окислы железа, труднее — магнетит, еще труднее — гематит. Продолжительность обработки, достаточная для руд одного месторождения, нередко не обеспечивает полного растворения железа руд других месторождений. Вместе с тем переход в раствор железа нерудных минералов может начаться раньше полного растворения безводных окислов железа.

Таким образом, определение растворимого железа должно считаться условным; далеко не всегда найденные величины содержания растворимого железа отвечают истинному содержанию железа рудных минералов. Чаще результаты для растворимого железа оказываются преувеличенными (вследствие растворения части нерудного железа), но иногда и преуменьшенными (если приняты слишком мягкие условия обработки, не обеспечивающие полного растворения железа рудных минералов).

Ход анализа. Навеску 0,5 г тонкорастертой руды помещают в коническую колбу, прибавляют 30 мл HCl (1:1), покрывают колбу часовым стеклом или воронкой с отрезанным концом и нагревают

на плитке так, чтобы раствор был близок к кипению, но не кипел. Нагревание ведут в течение 40—90 мин. в зависимости от легкости разложения руды. Раствор в процессе нагревания время от времени перемешивают. По окончании разложения восстанавливают железо хлоридом олова (не отфильтровывая нерастворимого остатка) и после окисления избытка двухвалентного олова солями ртути (или бихроматом) титруют железо раствором бихромата калия.

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА

Определение производится из отдельной навески руды (породы). Навеску разлагают кислотой, принимая меры к исключению возможности окисления железа кислородом воздуха. В полученном растворе титруют двухвалентное железо раствором окислителя.

Учитывая возможность частичного окисления железа в процессе измельчения пробы и при ее хранении, рекомендуется отказаться от тонкого истирания пробы и производить определение из навески свежесмеленной руды.

Определение невозможно, если в анализируемом материале имеются сильные окислители (например, минералы-окислы трех- и четырехвалентного марганца) или восстановители (большие содержания сульфидов, органические вещества).

Если руда относится к сравнительно легкоразлагаемым, разложение навески производят нагреванием ее с соляной кислотой; при этом различные варианты методики отличаются лишь способом предохранения железа от окисления кислородом воздуха. Титрование ведут раствором бихромата калия.

Если руда трудно разлагается кислотами, рекомендуется введение в солянокислый раствор фторидов. Для определения закиси железа в силикатах навеску разлагают плавиковой и серной кислотами.

Если руда включает особенно трудно разлагаемые минералы, например хромит, разложение приходится вести серной кислотой в запаянной трубке под давлением.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА В ЛЕГКОРАЗЛАГАЕМЫХ РУДАХ

Вариант 1. Навеску руды 0,5—1,0 г помещают в коническую колбу емкостью 300—500 мл, смачивают водой и вводят в колбу кусочки чистого мрамора, не содержащего железа (3—5 г). Далее прибавляют 20 мл конц. HCl, покрывают колбу часовым стеклом или воронкой с отрезанным концом и нагревают на плитке, не давая раствору кипеть, до полного разложения навески.

По окончании разложения прибавляют еще 20 мл HCl и разбавляют раствор, вводя в него 150—200 мл холодной воды. Быстро охлаждают колбу с раствором водой под краном, прибавляют 5 мл

раствора H_3PO_4 (1:2), 2—3 капли раствора дифениламина и титруют 0,1 н. раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до появления синей или лиловатобурой окраски.

Для облегчения фиксации эквивалентной точки в раствор рекомендуется вводить несколько капель раствора хлорида бария: образующийся сульфат бария создает белый фон, что делает отчетливым изменение окраски раствора.

Вариант 2. Колба для разложения навески должна иметь две сменяемые пробки с вставленными в них трубками. В первую пробку вставляется короткая стеклянная трубка, на которую надевается толстостенная резиновая трубка длиной 6—7 см, диаметром 4—5 мм; второй конец резиновой трубки наглухо закрывается коротким отрезком стеклянной палочки. В средней части резиновой трубки бритвой делается продольный разрез длиной 1,5—2 см. Такой клапан (так называемый клапан Бунзона) пропускает воздух из колбы и не позволяет внешнему воздуху войти в колбу при уменьшении давления в ней. В другую пробку вставляется длинная трубка, дважды согнутая под прямым углом.

Навеску помещают в колбу и смачивают водой; затем прибавляют 2—3 г Na_2CO_3 и 30 мл HCl . Колбу закрывают пробкой с клапаном и нагревают до окончания разложения, как описано выше. По окончании разложения вынимают пробку с клапаном и вставляют вторую пробку с согнутой трубкой, открытый конец которой погружают в стакан с раствором соды. По мере охлаждения раствора в колбе раствор соды поднимается по трубке и попадает в колбу; выделяющийся углекислый газ вытесняет раствор соды обратно в стакан. По охлаждении раствор в колбе разбавляют, прибавляют соляную кислоту, фосфорную кислоту, дифениламин и производят титрование.

Вариант 3. Разложение ведется в колбе, закрытой пробкой, в которую вставляются две трубки — газопроводящая, соединяемая с аппаратом Киппа, заряженным мрамором и соляной кислотой, и короткая газоотводная (по типу промывалки). Разложение и охлаждение раствора проводится в токе углекислого газа. Последующее титрование двувалентного железа выполняется так же, как описано выше (стр. 312).

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА В ТРУДНОРАЗЛАГАЕМЫХ РУДАХ

Если руда содержит значительный процент железосодержащих силикатов и не полностью разлагается соляной кислотой, оставляя темноокрашенные нерастворимые остатки, полезно вводить в солянокислый раствор перед началом его нагревания 1—2 г NH_4F или 1—2 мл HF . Разложение навески ведется с соблюдением мер предосторожности против окисления закиси железа, предусмотренных вторым или третьим вариантом (введение мрамора в данном случае нецелесообразно вследствие малой растворимости фторида

кальция). По охлаждении раствора в него следует ввести 1—3 мл насыщенного раствора H_3BO_3 , связывающего фтор в комплексный ион BF_4^- . Дальнейшее титрование ведется так же, как описано выше.

1 мл 0,1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответствует 0,007185 г FeO.

Для вычисления содержания окиси железа (при полных анализах) процентное содержание FeO пересчитывают на Fe_2O_3 умножением на 1,11 и полученную величину вычитают из общего содержания железа, рассчитанного на Fe_2O_3 .

Пример. Получено 10,1% FeO, что соответствует $10,1 \cdot 1,11 = 11,21\%$ Fe_2O_3 . Общее содержание железа равно 57,92. Тогда $57,92 - 11,21 = 46,71\%$ Fe_2O_3 .

Расчет упрощается, если результаты титрования закисного железа рассчитывать сразу на Fe_2O_3 ; тогда для получения FeO надо вычесть десятую долю найденного значения Fe_2O_3 .

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА В СИЛИКАТАХ И РУДАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СИЛИКАТОВ

Для определения закиси железа в силикатах и рудах с высоким содержанием силикатов навеску разлагают плавиковой и серной кислотами в токе углекислого газа. Титрование двувалентного железа производят раствором перманганата калия. Удобнее всего вести разложение в специальной платиновой колбочке, снабженной пробкой с длинной газоприводящей трубкой и короткой газоотводной (рис. 1).

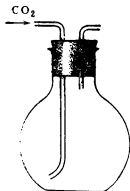


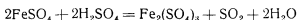
Рис. 1. Платиновая колбочка для определения закисного железа

Ход анализа. Навеску 0,5—1,0 г помещают в колбочку, приливают 45—50 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 2) и 5—7 мл HF. К вводимым порциям указанных кислот заранее прибавляют каплю раствора перманганата калия до едва заметной розовой окраски для окисления возможных примесей. После вливания кислот колбочку закрывают пробкой, соединяют трубку, приводящую газ, с аппаратом Киппа и пропускают слабую струю углекислого газа, одновременно нагревая раствор в колбочке до слабого кипения. Обычно достаточно 30—40 мин. для полного разложения навески. Нагревание прекращают и охлаждают колбочку, поместив ее в кристаллизатор с водой и не прекращая тока углекислого газа. По охла-

ждении выливают раствор в чашку с холодной водой, добавляя 3—5 мл насыщенного раствора H_3BO_3 , омывают водой стенки колбочки и трубки и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 .

Если порода содержит много кальция, раствор может оказаться мутным (сульфат кальция), но это не мешает титрованию. Наличие темноокрашенных частиц свидетельствует о неполноте разложения. В этих случаях опыт лучше повторить.

Длительного кипячения следует избегать, так как если серная кислота слишком сконцентрируется, она может частично окислить железо



Сильное разогревание при вливании сернокислого раствора в чашку с водой может служить признаком чрезмерной концентрации серной кислоты и, таким образом, ненадежности определения.

Не следует долго держать на воздухе раствор перед титрованием, если не добавлялась борная кислота. Сернокислые растворы двувалентного железа окисляются кислородом воздуха весьма медленно, но наличие плавиковой кислоты значительно ускоряет окисление.

Если в породе присутствуют органические вещества, следует титровать железо бихроматом калия. Для четкого перехода окраски дифениламина добавляют соляную кислоту ($1/10$ часть общего объема).

При отсутствии специальной платиновой колбочки, разложение навески можно проводить в поместительном платиновом тигле, прикрытом крышкой; в тигель вставляют стеклянную трубочку, соединенную с аппаратом Киппа, генерирующим углекислый газ.

При осторожной работе можно вести разложение навески в стеклянной узкогорлой колбочке; такая колбочка выдерживает 4—5 определений. Разъедание стекла происходит наиболее интенсивно у поверхности жидкости.

Еще более упрощенным приемом является разложение навески в маленькой платиновой чашке с опрокинутой над ней большой воронкой, укрепленной на штативе. Воронка должна быть покрыта асфальтовым лаком, парафином или другим веществом, предохраняющим стекло от разъедания плавиковой кислотой. К концу воронки присоединяется аппарат Киппа, генерирующий углекислый газ.

Разложение навески можно вести также в платиновых тиглях или чашках в специальной свинцовой камере, через которую проходит ток углекислого газа [9].

Нужно учитывать, что при этом методе легко происходит концентрирование кислоты; если при вливании сернокислого раствора в воду наблюдается разогревание, определение следует повторить.

При малом содержании закиси железа навеску руды следует увеличить. В таких случаях целесообразно применять для титрования более разбавленный раствор перманганата или бихромата калия (0,05 или 0,02 н.).

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ СУЛЬФИДОВ

Метод, предложенный М. М. Стукаловой [8], основан на связывании сероводорода, выделяющегося при разложении сульфидов солями меди. Образующийся сульфид меди весьма устойчив в сернокислых растворах.

Ход анализа. Навеску разлагают плавиковой и серной кислотами; одновременно с кислотой добавляют 3—4 мл 3% раствора CuSO_4 . Разложение проводится в платиновой колбочке (тигле или чашке), как описано выше (стр. 314). По окончании разложения раствор охлаждают, добавляют 1—3 мл насыщенного раствора H_3BO_3 , быстро отфильтровывают в платиновую чашку или парафинированный стакан, так как тонкодисперсный сульфид может окислиться при титровании, и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до розовой окраски.

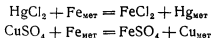
Метод этот дает возможность определять закисное железо в породах, содержащих до 3—5% сульфидов. Следует, однако, заметить, что в присутствии очень легкоразлагаемых сульфидов (сфалерит) метод не дает положительных результатов; в присутствии пирротина, а также трудноразлагаемых сульфидов результаты удовлетворительны. Не исключена возможность некоторого окисления сульфида меди также в присутствии больших количеств трехвалентного железа; однако в сильноокислых растворах окисление сульфидов идет медленно и ошибка бывает невелика.

VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА

Мелкие частицы металлического железа могут попасть в руду, так же как и в любую породу, в результате механического износа металлического оборудования, применяемого при бурении или измельчении руды.

Если порода не заключает сильномагнитных минералов, частицы металлического железа могут быть отделены магнитом. Для железных руд этот метод освобождения руды от металлического железа в большинстве случаев непригоден.

Метод аналитического определения металлического железа основан на взаимодействии его с ионами металла, имеющего более высокий электродный потенциал. Обычно пользуются солями ртути или меди



Обработка навески руды, заключающей металлическое железо, нейтральным раствором одной из указанных солей приводит к переходу железа в раствор в форме соли закиси и к выделению из раствора эквивалентного количества металла. Установление количе-

ства металлического железа возможно как путем определения двувалентного железа, перешедшего в раствор, так и путем определения металла, выделившегося в осадок.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА ОБРАБОТКОЙ НАВЕСКИ РАСТВОРОМ СУЛЕМЫ

Определение осуществляется титрованием двувалентного железа, перешедшего в раствор при обработке сулемой. Поскольку раствор не заключает свободной кислоты, скорость окисления двувалентного железа кислородом воздуха велика; поэтому особенно необходимы меры защиты раствора от соприкосновения с воздухом.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—1 г помещают в колбу типа промывалки, газопроводящая трубка которой соединена с аппаратом Киппа, заряженным мрамором и соляной кислотой. В колбу с навеской пропускают в течение нескольких минут углекислый газ для вытеснения воздуха, вливают 50 мл насыщенного раствора сулемы, нагревают раствор до кипения, кипятят в течение 10—15 мин. и далее охлаждают, не прерывая во время всех этих операций тока углекислого газа.

Тем временем в другую поместительную колбу вливают 20 мл 5% раствора $MnSO_4$, 15 мл раствора H_2SO_4 (1 : 2) и около 160 мл воды. Быстро отфильтровывают охлажденный раствор, собирая фильтрат во вторую колбу, из которой предварительно вытесняют воздух углекислым газом. Осадок промывают 2—3 раза дистиллированной водой. После перемешивания раствора титруют двувалентное железо 0,1 н. раствором $KMnO_4$ (1 мл его отвечает 5,585 мг Fe).

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА ОБРАБОТКОЙ НАВЕСКИ РАСТВОРОМ СУЛЬФАТА МЕДИ

Анализ осуществляется путем определения меди, выделившейся в осадок. Необходимо тщательное отмывание отфильтрованного осадка от раствора, содержащего избыток меди. Необходимо также параллельным опытом убедиться в отсутствии меди в самой руде, а при наличии меди определить ее содержание.

Ход анализа. Навеску руды 1—2 г помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и приливают 50—100 мл 1% раствора $CuSO_4$. Раствор оставляют стоять на сутки, время от времени взбалтывая его. Отфильтровывают породу вместе с медью и промывают осадок горячей водой до полного исчезновения ионов меди в промывных водах.

Фильтр с осадком переносят в стакан и обрабатывают при нагревании 25 мл HNO_3 . Раствор разбавляют, отфильтровывают неразложившуюся породу и промывают осадок горячей водой. К фильтрату прибавляют 8—10 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1) и

выпаривают раствор до начала выделения паров серной кислоты. По охлаждении растворяют сульфаты в воде. Медь в полученном растворе определяют либо электролитическим или объемным методом (при значительном ее содержании), либо колориметрическим методом (при малом содержании).

Для колориметрического определения раствор подщелачивают аммиаком. Если при этом выпадают гидроксиды железа и алюминия, осадок отфильтровывают. Синий раствор вливают в мерную колбу и доливают до метки разбавленным раствором аммиака (1:10). Емкость колбы подбирают так, чтобы интенсивность синей окраски комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ была по возможности близкой к интенсивности окраски стандартного раствора. Определение производят с помощью колориметра.

Содержание железа вычисляют по формуле

$$\% \text{ Fe} = \frac{T h_c V \cdot 0,8773 \cdot 100}{h_x a}$$

где T — содержание меди в 1 мл стандартного раствора, г;

h_c — высота столба стандартного раствора, мм;

h_x — высота столба исследуемого раствора, мм;

V — объем исследуемого раствора, мл;

a — навеска руды, г.

Приготовление стандартного раствора сульфата меди

1,9650 г свежеперекристаллизованной соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 20 мл воды, помещают раствор в мерную колбу на 1 л, добавляют 100 мл NH_4OH и разбавляют до метки водой. 1 мл этого раствора содержит 0,0005 г Cu. Содержание меди следует проверить одним из методов, описанных в разделе «Медь».

VIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ, СОПУТСТВУЮЩИХ ЖЕЛЕЗУ

Для технической оценки железной руды, кроме определения содержания железа (общего и закисного), требуется также определение нерастворимого остатка, кремнезема, серы, фосфора, гигроскопической воды, потери при прокаливании, марганца, иногда также алюминия, хрома, ванадия, никеля, кобальта, мышьяка.

Для экономии времени и реактивов целесообразно делать несколько определений из аликвотных частей одной навески или же использовать фильтраты и осадки, выделяемые по ходу анализа. Так, сернистый раствор после выделения нерастворимого остатка используется для определения марганца. Определение серы и фосфора также можно объединить: выделяемый при определении серы осадок полуторных окислов растворяют в кислоте и осаждают фосфор. Определение железа, никеля и кобальта из одной навески описано на стр. 432.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА

Разложение соляной кислотой. Навеску руды 0,5—1 г, предварительно прокаленную (если руда содержит сульфиды и органические вещества), помещают в чашку или стакан, прибавляют 20—25 мл конц. HCl, покрывают часовым стеклом и нагревают не очень сильно до полного разложения руды. После разложения руды снимают стекло, обмывают его и выпаривают раствор досуха. По охлаждении к остатку приливают 15—20 мл HCl (1:1), покрывают стеклом и дают постоять до растворения солей. Прибавляют 70—80 мл горячей воды, перемешивают, фильтруют и промывают осадок горячей водой до отсутствия реакции на хлор-ион. Влажный фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, осторожно озоляют и прокаливают до постоянного веса. Если определение кремнезема не требуется, можно производить прокаливание нерастворимого остатка в фарфоровом тигле.

Разложение смесью соляной и серной кислот. Более полное разложение руды и выделение кремневой кислоты достигается разложением навески смесью соляной и серной кислот.

Навеску руды 0,5—1 г помещают в стакан, добавляют 20 мл конц. HCl и, покрыв стеклом, нагревают до разложения. Далее прибавляют 20 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1) и нагревают раствор до появления паров серной кислоты, которым дают выделяться в течение 5—10 мин. По охлаждении приливают 50—70 мл холодной воды и кипятят до полного растворения сульфатов. Затем фильтруют раствор через беззольный фильтр и промывают осадок 5—6 раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в платиновый или фарфоровый тигель, осторожно озоляют и прокаливают в течение 0,5—1 часа при температуре около 1000° до постоянного веса.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

Определение кремнезема из нерастворимого остатка после обработки кислотами

Если нерастворимый остаток незначителен (до 5%), в платиновый тигель с прокаленным и взвешенным осадком прибавляют несколько капель серной (1:1) и 3—5 мл чистой плавиковой кислоты, удаляют кислоты выпариванием, прокаливают и взвешивают. Убыль в весе принимается равной весу кремнезема.

Определение этим методом тем более точно, чем меньше вес остатка после обработки кислотами.

Если остаток после отгонки фторида кремния велик, определение кремнезема ненадежно; в таких случаях следует определять кремнезем сплавлением нерастворимого остатка с содой. Сплавление с содой применяется и в тех случаях, когда нерастворимый остаток велик или заметно окрашен.

Ход анализа. Полученный нерастворимый остаток сплавляют с 3—5-кратным количеством соды в платиновом тигле. Сплав растворяют в фарфоровой чашке соляной кислотой (1:1). Тигель обмывают кислотой и промывную жидкость присоединяют к раствору. Раствор выпаривают на водяной бане почти досуха. Затем в чашку прибавляют 5 мл свежеприготовленного 1% раствора желатины и оставляют стоять 3—4 мин., после чего прибавляют 25 мл горячей воды и по растворении солей фильтруют. Осадок кремневой кислоты промывают горячей водой, подкисленной азотной или соляной кислотой. Фильтр озоляют, остаток прокалывают и взвешивают.

Обработку осадка плавиковой и серной кислотами при рядовых анализах руд можно не производить. При очень больших нерастворимых остатках или при анализах, требующих повышенной точности, прокаленный и взвешенный осадок кремнезема обрабатывают плавиковой и серной кислотами.

Ускоренный метод определения кремнезема

При определении кремнезема в железных рудах, трудно разлагаемых соляной кислотой, разложение можно производить спеканием навески (стр. 301).

Навеску руды в 0,5 г спекают в муфеле в платиновом тигле с 0,3—0,4 г Na_2CO_3 . Спек переносят в фарфоровую чашку, разлагают 20 мл HCl (1:1), обмывают ею тигель и нагревают раствор. Затем выпаривают раствор почти досуха и выделяют кремнезем с желатиной так, как описано выше.

Для руд, содержащих хромит, метод разложения спеканием не пригоден.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

Методам определения серы посвящен специальный раздел. Здесь мы ограничимся краткими указаниями об определении ее в железных рудах.

Содержание серы в железных рудах колеблется в широких пределах — от тысячных долей до нескольких процентов, а в пиритовых рудах даже до десятков процентов.

При анализе железных руд обычно определяют общее содержание серы, растворимой в кислотах; иногда определяют отдельно серу растворимых сульфатов.

Для определения сульфатной серы навеску разлагают соляной кислотой и осаждают в растворе сульфат-ион хлоридом бария. При этом следует учитывать возможность окисления серы сульфидов трехвалентным железом, присутствующим в растворе, и добавлять восстановитель (стр. 185).

При определении общего содержания серы методом разложения кислотами (при сколько-нибудь значительном ее количестве)

следует предварительно выделять полуторные окислы 2-кратным осаждением аммиаком; в противном случае осадок сульфата бария будет загрязнен сульфатом железа, теряющим серу при прокаливании, и результаты для серы будут понижены. Осадок гидроокисей может быть использован для определения фосфора.

Разложение навески сплавлением или спеканием применяется в том случае, когда руда содержит барит, а также при высоком содержании сульфидов; в последнем случае при разложении кислотами трудно избежать выделения элементарной серы. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ хорошие результаты при определении серы в пирите или пирротине дает метод спекания навески со смесью соды и перманганата калия (стр. 179).

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

Большая часть методов определения фосфора в железных рудах предусматривает предварительное выделение его в форме желтого осадка фосфомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Конечное определение производится различными вариантами весового метода или объемно-аналитическим путем.

При колориметрических методах определение фосфора выполняется без выделения его из раствора. Ниже мы приводим два метода: 1) метод, основанный на образовании фосфорно-молибденово-ванадиевого соединения, окрашенного в желтый цвет; 2) фотоколориметрический метод, основанный на измерении окраски так называемой молибденовой сини — соединения неуставленного состава, получаемого восстановлением фосфомолибдата. Оба метода отличаются высокой чувствительностью.

Методы, основанные на выделении фосфомолибдата аммония

Компоненты, мешающие осаждению фосфомолибдата аммония, могут быть разделены на две группы: к первой относятся компоненты, осаждающиеся совместно с фосфором, ко второй — компоненты, препятствующие осаждению фосфора или же замедляющие его.

К числу компонентов, осаждающихся совместно с фосфором, принадлежат пентавалентные мышьяк и ванадий. Мышьяк должен быть удален из раствора, что достигается кипячением солянокислого раствора с бромидом или, при большом его содержании, осаждением сероводородом. Ванадий полностью осаждается с фосфором лишь при значительном преобладании содержания фосфора по отношению к ванадию; в противном случае он лишь частично попадает в осадок фосфомолибдата аммония, сообщая ему оранжевый оттенок. Вместе с тем ванадий, при значительном его содержании, замедляет выпадение фосфора в осадок, относясь, таким образом,

и ко второй группе компонентов. При высоком содержании ванадия рекомендуется восстановление его до четырехвалентного.

В осадок фосфоромолибдата аммония попадает, при высокой концентрации солей аммония, и кремневая кислота, которая должна быть предварительно удалена из раствора.

К числу компонентов, препятствующих осаждению фосфора (или замедляющих его), относятся свободная соляная и, особенно, серная кислоты или высокие концентрации их солей. Осажденные фосфоромолибдата аммония предпочтительно поэтому вести из азотнокислых растворов. Для того чтобы освободить раствор от хлоридов или сульфатов, рекомендуется осаждение аммиаком гидроокисей алюминия и железа вместе с фосфором, полностью попадающим в осадок при условии избытка осаждаемых гидроокисей. Осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в азотной кислоте.

В присутствии вольфрама часть фосфора при осаждении молибдатом аммония остается в растворе в виде комплексного фосфоровольфрамового соединения.

Осаждению мешает наличие в растворе фторидов; мешающее действие их может быть устранено связыванием фтор-иона в комплексный ион BF_4^- путем введения в раствор борной кислоты.

Органические вещества также препятствуют осаждению. Поэтому навеску руды перед ее разложением следует подвергать прокаливанию при невысокой температуре.

Осаждение замедляется, если в растворе присутствуют в больших концентрациях соли железа и титана. В случае малой кислотности раствора, богатого железом, при осаждении фосфора молибдатом аммония может выпасть красновато-бурый осадок фосфоромолибдата железа.

Замедляющее действие многих из указанных компонентов может быть ослаблено, а иногда и вовсе устранено введением избытка осадителя. Так, работой лаборатории ВСЕГЕИ¹ было показано, что осаждение фосфоромолибдата аммония можно вести и из солянокислых растворов при достаточном избытке осадителя и нитрата аммония. Допустимы также высокие содержания железа в растворе.

Осаждение фосфоромолибдата аммония вообще требует избытка осадителя, по меньшей мере 10-кратного, при отсутствии замедляющих осаждение компонентов. В присутствии последних избыток осадителя должен быть увеличен до 50—100-кратного по отношению к теоретически необходимому. Необходима также достаточно высокая концентрация нитрата аммония, лежащая в пределах 5—15%.

Осадок быстрее образуется и состоит из более крупных кристаллов, если осаждение ведется в нагретых растворах. Однако

¹ Э. В. Книпович. Труды I Совещания химиков ГГРУ, Госгеолиздат, 1931, стр. 152.

температура раствора не должна превышать 50—60°, так как при более высокой температуре может выпасть белый осадок молибденовой кислоты.

Определение фосфора складывается из трех операций: 1) перевода навески в раствор, 2) осаждения и отделения фосфоромолибдата аммония, 3) конечного определения фосфора тем или иным методом.

Переведение навески в раствор. Основная масса фосфора, заключенного в железной руде, обычно переходит в раствор при обработке навески кислотами. Однако при наличии в растворе титана, а особенно циркония, образующих труднорастворимые фосфаты, часть фосфора может остаться в нерастворимом остатке. В. С. Сырокомский [9] считает, что уже наличие 0,2% TiO_2 достаточно для того, чтобы фосфор оказался неполно переведенным в раствор при обработке навески кислотами. Таким образом, следует говорить о «растворимом» и «нерастворимом» в кислотах фосфоре.

Поскольку целью анализа является определение общего содержания фосфора, следует считать обязательным определение не только «растворимого» фосфора, но и содержания его в нерастворимом остатке. Только в тех случаях, когда анализ ряда типовых проб руды данного месторождения установит отсутствие «нерастворимого» фосфора, можно при массовых анализах отказаться от определения его в нерастворимом остатке. Наоборот, если анализ типовых проб обнаружит наличие «нерастворимого» фосфора, следует перейти на метод разложения навески сплавлением или сплавления остаток после кислотного разложения. Может оказаться полезным и метод спекания навески с небольшим количеством соды, если спек полностью разлагается кислотами.

Несомненно, что ошибки в определении содержания фосфора в железных рудах нередко обусловлены именно недоучетом той его части, которая остается в нерастворимом остатке при кислотном разложении навески.

Кислотное разложение. В связи с тем, что рудные минералы железа трудно поддаются действию азотной кислоты и относительно легко растворяются в соляной, разложение производится обработкой навески соляной кислотой.

Навеску тонкоизмельченной руды 1—3 г (в зависимости от ожидаемого содержания фосфора) обжигают в фарфоровом тигле при невысокой температуре, переносят в стакан емкостью 150 мл и разлагают 20—30 мл конц. HCl и 3—5 мл конц. HNO_3 . Разложение ведется при нагревании стакана, покрытого стеклом. По окончании разложения снимают стекло и выпаривают раствор досуха. После охлаждения к сухому остатку добавляют 5—8 мл HCl и повторяют выпаривание. Остаток смачивают соляной кислотой, растворяют в горячей воде, отфильтровывают нерастворившийся остаток и промывают его сперва водой, подкисленной соляной кислотой, а потом чистой водой.

Разложение нерастворимого остатка. Фильтр с нерастворимым в кислоте остатком высушивают, озоляют в платиновом тигле, прокаливают и взвешивают. Смешивают остаток с 6-кратным по весу количеством соды и сплавляют. Сплав выщелачивают горячей водой, отфильтровывают и промывают нерастворившийся остаток. Раствор подкисляют азотной кислотой и выпаривают досуха для перевода кремневой кислоты в труднорастворимую форму. По охлаждении сухой остаток смачивают азотной кислотой и выщелачивают горячей водой. Отфильтровывают кремневую кислоту и в полученном растворе осаждают фосфоромолибдат аммония.

Разложение навески сплавлением или спеканием с содой. Описанные выше методы разложения дают возможность раздельного определения «растворимого» и «нерастворимого» фосфора. Этими методами можно также осадить весь фосфор, соединив кислотную вытяжку с раствором сплава после отделения кремневой кислоты.

Если есть уверенность в наличии «нерастворимого» фосфора и нет необходимости в отдельном его определении, можно подвергнуть сплавлению или спеканию с содой непосредственно навеску руды.

Для сплавления навеску руды смешивают с 4-кратным количеством соды. В платиновом тигле предварительно сплавляют 2 г Na_2CO_3 и путем равномерного поворачивания тигля распределяют сплав по стенкам, создавая таким образом «рубашку», предохраняющую тигель от разъедания. В тигель всыпают навеску, смешанную с содой, и покрывают ее слоем соды. Постепенно нагревая тигель, сплавляют смесь в течение 15—20 мин. [9], затем снимают тигель с горелки, всыпают в него еще около 1 г Na_2CO_3 с несколькими кристалликами слитры и продолжают сплавление в течение 40 мин.

По охлаждении сплав выщелачивают горячей водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтрат подкисляют соляной кислотой и нагревают для удаления большей части углекислого газа. Далее вводят в раствор 5 мл 10% раствора FeCl_3 , не содержащего фосфор, и осаждают аммиаком гидроокись железа вместе с фосфором. Этим достигается отделение значительного количества имеющихся в растворе солей щелочных металлов. Отфильтрованный и промытый осадок растворяют в азотной кислоте и выпаривают раствор досуха для перевода кремневой кислоты в малорастворимую форму. Сухой остаток смачивают азотной кислотой и разбавляют водой. Осадок кремневой кислоты отфильтровывают, промывают и отбрасывают. В фильтрате производят осаждение фосфоромолибдата аммония.

Если спекание руды с небольшим количеством соды, описанное на стр. 301, обеспечивает полное растворение навески, этот метод разложения может быть применен для определения содержания

фосфора. Кислый раствор спека необходимо освободить от кремневой кислоты.

Удаление мышьяка. Для удаления небольших количеств мышьяка, иногда входящего в состав руды, солянокислый раствор выпаривают с 0,5 г NH_4Br . При этом мышьяк улетучивается в виде бромида мышьяка. В выпариваемом растворе не должно быть азотной кислоты. Операцию удаления мышьяка можно включить в цикл выпариваний, осуществляемых с целью отделения кремневой кислоты.

В тех редких случаях, когда содержание мышьяка высоко, лучше отделять его из достаточно кислого раствора сероводородом.

Выделение фосфомолибдата аммония. Фосфомолибдат аммония выделяется различными способами.

Осаждение фосфомолибдата аммония из солянокислого раствора (применяется при высоком содержании железа). Солянокислый раствор после разложения навески выпаривают, пока на поверхности не начнет образовываться пленка, свидетельствующая об удалении основной массы соляной кислоты. Прибавляют 15—20 мл воды, 20 мл 35% раствора NH_4NO_3 , подогревают раствор до 50—60° и при помешивании вносят 50—100 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (в зависимости от содержания фосфора). Раствор оставляют на 2—3 часа; при этом выделяется желтый осадок фосфомолибдата аммония. Если осадка не слишком много и он окрашен в желтый цвет, его можно не пересаживать. Если же осадок велик или если есть сомнения в его чистоте (белесоватый оттенок), осадок нужно пересадить.

Раствор с осадком фильтруют, промывают декантацией 3—4 раза 2% раствором NH_4NO_3 , слегка подкисленным азотной кислотой, и растворяют на фильтре 10—12% раствором аммиака; раствор собирают в стакан, где производилось осаждение. Фильтр промывают раз пять раствором аммиака; полученный аммиачный раствор осторожно нейтрализуют азотной кислотой до появления вновь желтого осадка или желтого окрашивания. Затем прибавляют 10 мл 35% раствора NH_4NO_3 (или 3 г сухой соли) и 2—5 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$.

Раствор тщательно перемешивают и оставляют на 1—2 часа, после чего осадок отфильтровывают. При очень малом содержании фосфора (тысячные доли процента) осадок лучше оставить на ночь.

Осаждение фосфомолибдата аммония из азотнокислого раствора. Азотнокислый раствор выпаривают до объема 40—50 мл, прибавляют 30 мл 35% раствора NH_4NO_3 , нейтрализуют аммиаком и добавляют 1—2 мл конц. HNO_3 . Раствор нагревают до 50—60° и обрабатывают 40—80 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, также подогретого до 50—60°. Дальше поступают так же, как при осаждении из солянокислого раствора.

Осаждение фосфомолибдата аммония при высоком содержании в руде ванадия. Для устранения

влияния пентавалентного ванадия его восстанавливают до четырехвалентного; в качестве восстановителя можно применить соль закисного железа. В присутствии ванадия осаждают фосфомолибдат аммония при температуре, не превышающей 20°. Выпадение осадка замедлено, поэтому требуется более продолжительное отстаивание. Примесь ванадия можно обнаружить по оранжевому оттенку фосфомолибдатного осадка.

К слабокислому раствору прибавляют для восстановления ванадия 3 мл 10% раствора сульфата дивалентного железа и несколько капель насыщенного раствора сульфита натрия. Закрыв стакан часовым стеклом, оставляют его на 5—10 мин., затем добавляют 3 г NH_4NO_3 , 30—80 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, перемешивают и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают, растворяют в теплом аммиаке и пересаждают.

Удобнее определять фосфор в присутствии ванадия колориметрическим путем в виде фосфорно-ванадиево-молибденового соединения (стр. 329).

Конечное определение фосфора. Конечное определение фосфора может быть произведено: 1) непосредственным взвешиванием осадка фосфомолибдата аммония; 2) взвешиванием частично разложенного осадка, освобожденного слабым нагреванием от солей аммония (синий осадок); 3) растворением осадка фосфомолибдата аммония в аммиаке, осаждением фосфора в форме фосфата магния-аммония, прокаливанием этого осадка и взвешиванием полученного пирофосфата магния; 4) объемным методом — растворением осадка фосфомолибдата в определенном объеме титрованного раствора щелочи и титрованием ее избытка раствором кислоты.

Наиболее простыми являются методы взвешивания осадка фосфомолибдата аммония или продукта его частичного разрушения. Из них следует, безусловно, предпочесть второй — взвешивание синего осадка $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$. Этот осадок, в отличие от желтого осадка фосфомолибдата аммония, не гигроскопичен; нет необходимости в фильтрующих тиглях и сушильных шкафах. Недостатком обоих методов является не вполне постоянный состав осадка фосфомолибдата аммония. При малом содержании фосфора неполное соответствие осадка теоретическому составу практически не отражается на результатах анализа, так как переводный множитель на вес фосфора очень мал. При высоком содержании фосфора методы взвешивания осадка фосфомолибдата непригодны, как не обеспечивающие достаточной точности анализа.

Широко распространено объемное определение фосфора, очень удобное для массовой работы. Недостатком этого метода является невозможность применения его для определения малых количеств фосфора (меньше 1 мг) из-за большой ошибки титрования. В случае высокого содержания фосфора при объемном методе также приходится считаться с непостоянством состава образующегося осадка. Для компенсации возможной ошибки титр раствора едкой щелочи

устанавливают по железной руде с известным содержанием фосфора в условиях анализа пробы.

В качестве контрольного метода, обеспечивающего точные результаты для руд с высоким содержанием фосфора, следует рекомендовать весовой магнезиальный метод. Для малых количеств фосфора (сотые доли процента) метод менее надежен; в этих условиях наилучшие результаты дают взвешивание осадка фосфоромолибдата или колориметрическое определение.

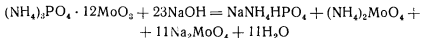
Весовое определение фосфора. Осадок фосфоромолибдата аммония фильтруют через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном № 4. Фильтрацию ведут под небольшим разрежением в коническую колбу. Осадок промывают холодным 2% раствором NH_4NO_3 , подкисленным азотной кислотой, до отрицательной реакции на ион окисного железа, после чего сушат в сушильном шкафу при температуре 165° в течение 1—1,5 час. Далее охлаждают в эксикаторе, взвешивают, снова сушат в течение получаса до постоянного веса. Следует иметь в виду, что осадок очень гигроскопичен. Состав желтого осадка — $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.

Переводный множитель на P — 0,0164, на P_2O_5 — 0,0375.

Для определения фосфора путем взвешивания синего осадка $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ желтый осадок фосфоромолибдата аммония фильтруют, промывают раствором нитрата аммония, подкисленным азотной кислотой, до удаления ионов железа (проба с роданидом аммония) и растворяют в аммиаке. Затем аммиачный раствор переводят во взвешенную фарфоровую чашку небольшого размера, выпаривают досуха и прокаливает. При этом осадок вначале становится яркожелтым, затем темносиним. Прокаливать следует весьма осторожно (не выше 400°), так как при перегревании часть молибдена может улетучиться; при больших осадках менее опасно оставить часть осадка желтым, чем перегретым. Разница в весах желтого и синего осадков невелика.

Переводный множитель на P — 0,01723, на P_2O_5 — 0,03947.

Объемное определение фосфора. Объемный метод определения фосфора основан на растворении осадка в титрованном растворе едкой щелочи и оттитровывании избытка ее раствором кислоты



Метод дает хорошие результаты при сравнительно большом содержании фосфора (десятые доли процента и выше).

Осадок фосфоромолибдата аммония отфильтровывают через пробку из ваты, вдавливаемую в вершину конуса воронки и залитую кашицей из бумажной массы. Промывают осадок 2% раствором NH_4NO_3 , подкисленным азотной кислотой, до удаления ионов железа, затем 0,2% раствором KNO_3 до нейтральной реакции по

метиловому оранжевому. Промытый осадок вместе с фильтром переносят в стакан или коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина и приливают из бюретки титрованный 0,1—0,2 н. раствор щелочи до розового окрашивания и еще 3—5 мл избытка.

Раствор с фильтром перемешивают палочкой или встряхивают, закрыв колбу пробкой, пока не образуется однородная бумажная масса и не исчезнут желтые частицы осадка. Если розовая окраска индикатора исчезнет, добавляют еще раствор щелочи. Пробку и стенки колбы обмывают холодной свежeproкипяченной водой и сейчас же оттитровывают избыток введенной щелочи 0,1 н. раствором HNO_3 до исчезновения розовой окраски.

Для проверки соотношения растворов кислоты и щелочи отмеривают 10—20 мл щелочи, прибавляют 2 капли раствора фенолфталеина, 20 мл воды и титруют 0,1 н. раствором HNO_3 .

Содержание фосфора вычисляют по формуле

$$\% \text{ P} = \frac{(V_1 - V_2 K) T 100}{a}$$

где V_1 — объем раствора щелочи, взятой для растворения осадка фосфоромолибдата аммония, мл;

V_2 — объем раствора азотной кислоты, затраченной на титрование избытка щелочи, мл;

K — соотношение между объемом кислоты и эквивалентным ему объемом щелочи;

T — титр раствора щелочи по фосфору;

a — навеска, г.

Установка титра едкого натра

Приготовление 0,1 или 0,2 н. раствора NaOH — см. стр. 49. Установку титра производят по стандартному образцу железной руды с известным содержанием фосфора. Для этого навеску стандартного образца разлагают, осаждают фосфор, растворяют и титруют методом, описанным выше. Титр рассчитывают по формуле

$$T = \frac{c \cdot a}{(V_1 - V_2 K) 100}$$

где c — содержание фосфора в стандартном образце, %;

V_1 — объем раствора щелочи, взятой для растворения осадка фосфоромолибдата аммония, мл;

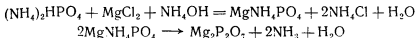
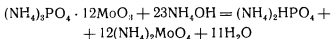
V_2 — объем раствора азотной кислоты, затраченной на титрование избытка щелочи, мл;

K — соотношение между объемом кислоты и эквивалентным ему объемом щелочи;

a — навеска стандартного образца руды, г.

Определение фосфора в форме пирофосфата магния. Фосфор выделяется в виде фосфоромолибдата аммония. Осадок фосфоромолибдата растворяют в аммиаке и осаждают фосфор магниезиальной смесью в виде фосфо-аммонийно-магниевого соли, которая при прокаливании переходит в пирофосфат магния.

Реакции, происходящие при этом, могут быть выражены следующими уравнениями:



Осадок фосфоромолибдата аммония отфильтровывают, промывают, растворяют на фильтре в теплом аммиаке, к которому прибавляют 0,2—0,3 г лимонной кислоты для растворения примесей железа, титана и т. д., адсорбированных осадком. Под конец промывают фильтр разбавленной соляной кислотой, затем горячей водой. В аммиачный раствор (объемом не больше 100 мл) приливают соляную кислоту до появления желтого осадка, который растворяют в 1—2 мл NH_4OH . Затем добавляют 10—20 мл кислой магнезиальной смеси и медленно (при постоянном помешивании) прибавляют аммиак до образования осадка. Раствор сильно перемешивают и добавляют еще 5—10 мл NH_4OH . После отстаивания в течение 1—2 час. отфильтровывают осадок и промывают разбавленным аммиаком (1:20). Осадок следует переосадить, так как при однократном осаждении он всегда содержит различные загрязнения (в том числе молибден); кроме того, состав осадка не вполне постоянен (стр. 94).

Осадок растворяют на фильтре в 20 мл разбавленной HCl (1:2), разбавляют до 50—60 мл водой, прибавляют 0,1—0,2 г лимонной кислоты, 2—5 мл магнезиальной смеси, по каплям при помешивании добавляют аммиак до слабого запаха, затем 5—10 мл избытка. Раствор с осадком сильно перемешивают и оставляют на 1—2 часа, затем отфильтровывают и промывают разбавленным аммиаком. Осадок осторожно озоляют при низкой температуре, пока не выгорит весь уголь. После этого прокаливают при 1000—1100° до постоянного веса. Если в прокаленном осадке остаются черные включения, в тигель после охлаждения приливают несколько капель концентрированной азотной кислоты, осторожно выпаривают ее досуха и снова прокаливают осадок.

Переводный множитель $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на фосфор — 0,2783, на P_2O_5 — 0,6379.

Приготовление магнезиальной смеси — см. стр. 66.

Колориметрическое определение фосфора в виде фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса

Метод основан на образовании растворимого комплексного соединения состава $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, окрашенного в интенсивно желтый цвет. Устойчивость окраски зависит прежде всего от концентрации азотной кислоты. При содержании 5—8 мл конц.

HNO_3 в 100 мл раствора интенсивность окраски достигает максимума через 3—4 мин.; окраска сохраняется без изменения в течение нескольких дней. Большая кислотность вызывает ослабление окраски.

В 50 мл азотнокислого раствора, содержащего 2,5—3 мл конц. HNO_3 , при содержании 9 мг V можно определить от 0,05 до 5,0 мг P. При повышении количества ванадия до 10 мг может быть определено до 8,0 мг P. При более высоком содержании ванадия мешает окраска образующегося поливанадата.

Мышьяк в количестве 30 мг в 50 мл конечного объема не мешает определению фосфора. При больших содержаниях мышьяка результаты получаются преуменьшенными.

Медь и хром мешают определению фосфора.

Незначительное содержание железа не дает окраски в азотно-кислых растворах и не мешает определению; большие количества железа приходится отделять.

В лаборатории ВСЕГЕИ принято при определении фосфора в железных рудах отделять фосфор от железа сплавлением навески с едкими щелочами в железном тигле и выщелачиванием сплава водой.

Измерение интенсивности окраски комплекса производят при помощи колориметра или методом стандартных серий.

При измерении в колориметре следует применять стандартный раствор, близкий по содержанию фосфора, так как окраска не вполне подчиняется закону Бера.

Ход анализа. Навеску руды 0,5 г сплавляют в железном тигле с 2—3 г едкой щелочи в течение 12—15 мин. Тигель со сплавом охлаждают, помещают в стакан емкостью 200—250 мл, прибавляют 50—100 мл горячей воды, нагревают до распада сплава, извлекают тигель и обмывают его водой. В раствор, не отфильтровывая нерастворимого остатка, пропускают ток углекислого газа, чтобы перевести едкий натр в карбонат натрия и тем сделать раствор легко фильтрующимся.

Осадку дают отстояться, фильтруют в фарфоровую чашку и промывают 3—4 раза горячей водой с небольшим количеством соды. Чашку с фильтратом покрывают стеклом и нейтрализуют щелочную вытяжку азотной кислотой до кислой реакции. Стекло снимают, смывают и раствор в чашке выпаривают досуха. По охлаждении в чашку с высушенными солями прибавляют 2,5 мл конц. HNO_3 и 15—20 мл горячей воды, растворяют соли и фильтруют в мерные колбы емкостью 50 мл или в специальные цилиндры для колориметрирования (стр. 127). Объем фильтрата вместе с промывными водами должен составить 40 мл. После этого прибавляют 10 мл смеси растворов молибдата и ванадата аммония, оставляют на 5 мин. и сравнивают окраску с окраской эталонных растворов.¹

¹ В качестве устойчивой шкалы Д. П. Шербов [17] предлагает применять серию имитирующих растворов.

Реактивы

1. *Стандартный раствор фосфата.* 0,4380 г х. ч. перекристаллизованной соляной кислоты KH_2PO_4 растворяют в 1 л воды, содержащем 20 мл конц. HNO_3 . 1 мл стандартного раствора соответствует 0,0001 г Р.

2. *Ванадиево-молибденовый реактив.* 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ растворяют в 100 мл воды, нагретой до 50—60°. В другом сосуде растворяют 0,3 г NH_4VO_3 в 50 мл теплой воды, затем охлаждают и прибавляют 50 мл HNO_3 (1:3). Полученные растворы смешивают. К смеси добавляют 18 мл конц. HNO_3 . Ванадиево-молибденовый реактив сохраняется в течение длительного времени.

Приготовление окрашенной шкалы эталонных растворов

В колориметрические цилиндры из бесцветного стекла (диаметром 1,5—2 см высотой 25 см) отмеряют 0,3—3 мл стандартного раствора с интервалом: 0,2 мл, прибавляют по 2,5 мл HNO_3 и разбавляют до 25—30 мл водой. Затем прибавляют по 10 мл ванадиево-молибденового реактива, доводят водой до 50 мл и перемешивают. Интенсивность окраски достигает максимума через 5—10 мин.

**Фотоколориметрический метод определения фосфора
восстановлением фосфорно-молибденового комплекса**

Метод основан на измерении интенсивности окраски раствора молибденовой сини, полученной при восстановлении фосфорно-молибденовой кислоты [2, 22, 16]. Наиболее удобным восстановителем является закисное железо в присутствии сульфата натрия. Чувствительность метода — 0,01 мг Р в 50 мл конечного объема.

Определению мешают вольфрам, ванадий, кремневая кислота, а также окислители и сильные восстановители. Вредное влияние кремневой кислоты устраняется регулированием кислотности раствора. Влияние хрома и других элементов, дающих в данных условиях окрашенные растворы, устраняется тем, что для сравнения применяют тот же подготовленный раствор руды, но без добавления молибдата.

Ход анализа. Навеску руды 0,1—1,0 г (в зависимости от содержания фосфора) прокалывают в фарфоровом тигле при температуре около 500° для удаления органических веществ. Затем навеску переносят в стакан и разлагают 5—20 мл HCl ,¹ добавляя под конец несколько капель азотной кислоты. По окончании разложения навески раствор кипятят до удаления окислов азота, разбавляют 10—15 мл воды, отфильтровывают нерастворимый остаток через небольшой фильтр и промывают его горячей водой, подкисленной соляной кислотой, до исчезновения на фильтре желтой окраски хлорного железа.

К фильтрату, объем которого не должен превышать 45—50 мл, добавляют раствор хлорного железа или железных квасцов в таком количестве, чтобы содержание железа в пересчете на металл составило 0,1 г, и нейтрализуют кислоту раствором аммиака до

¹ Если руда содержит барий, для его осаждения добавляют 2—3 капли H_2SO_4 (1:1).

появления не исчезающей мути гидроокиси железа. Сразу после этого приливают по каплям при перемешивании соляную кислоту (1:1) до растворения мути и еще 2 мл той же кислоты. К подготовленному раствору прибавляют 10 мл 10% раствора Na_2SO_3 , закрывают колбу часовым стеклом и нагревают до кипения, причем окраска переходит из интенсивно желтой или желто-коричневой в почти бесцветную.

Если после нагревания раствора сохраняется зеленовато-желтая окраска, это указывает на неполное восстановление железа из-за чрезмерной кислотности; в этих случаях добавляют 1—3 мл раствора Na_2SO_3 и нагревают до кипения. Если выпадает осадок гидроокиси железа, добавляют несколько капель соляной кислоты и также нагревают до кипения.

Как только раствор закипит, колбу охлаждают в проточной воде до комнатной температуры, приливают 10 мл HCl (1:1), переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Аликвотную порцию раствора отбирают в мерную колбу емкостью 50 мл и добавляют по каплям при взбалтывании 8 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Медленное прибавление молибдата аммония и перемешивание необходимы для предупреждения частичного восстановления реактива в месте падения струи или капли его.

Интенсивность окраски достигает максимума при взбалтывании в течение 1 мин. Раствор разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и измеряют интенсивность окраски, применяя красный светофильтр. Для сравнения применяют восстановленный раствор, не содержащий молибдата аммония.

Реактивы

1. *Раствор сульфита натрия.* 10 г Na_2SO_3 растворяют в 90 мл горячей воды (или 20 г $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 80 мл воды). Раствор фильтруют и хранят в склянке с притертой пробкой. Раствор должен быть бесцветным. Сохраняется не более двух недель.

2. *Раствор хлорного железа.* 50 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смачивают 10 мл конц. HCl и растворяют в 300 мл воды при взбалтывании; затем раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 л. 1 мл такого раствора соответствует 0,01 г Fe. Раствор должен быть проверен на содержание фосфора; при наличии последнего вводится поправка. Вместо хлорного железа можно взять эквивалентное количество железных квасцов.

3. *Раствор молибдата аммония (5%)* сохраняют не более суток. В случае появления даже небольшой мути раствор необходимо профильтровать.

4. *Стандартный раствор фосфата.* 0,4380 г KH_2PO_4 растворяют в 1 л воды. 1 мл раствора соответствует 0,1 мг P.

Если приготовляемые растворы приходится фильтровать, фильтр предварительно промывают водой.

Построение калибровочной кривой

Для построения кривой лучше всего применять раствор стандартной руды, подготовленный тем же методом.

При отсутствии подходящей руды к растворам соли железа, концентрация которых приблизительно отвечает содержанию железа в анализируемых рудах, прибавляют различные количества стандартного раствора однозамещенного фосфата калия. Растворы разбавляют в мерных колбах до одинакового объема и проводят через все стадии анализа. На основании измерений строят калибровочную кривую, откладывая по оси абсцисс содержание фосфора, а по оси ординат — значения оптической плотности.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Для определения гигроскопичности воды навеску руды 1 г помещают во взвешенный бюкс и высушивают при 105—110° до постоянного веса.

Для получения сравнимых результатов все данные анализа пересчитывают на навеску, высушенную при 105°. Это особенно важно для руд, содержащих гидратированные окислы железа, так как содержание влаги в них может достигать нескольких процентов и изменяться в зависимости от влажности помещения.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Потеря при прокаливании складывается из потерь воды, двуокиси углерода, сульфидной серы и органических веществ. При прокаливании руды закисное железо окисляется до окиси так же, как и железо, связанное с сульфидной серой.

При высокой температуре прокаливании иногда наблюдается частичное восстановление окисного железа до магнитной окиси Fe_3O_4 , что обнаруживается появлением магнитных свойств в остатке после прокаливании.

При полных анализах железных руд не всегда производят прямое определение конституционной воды. Обычно определяют потерю при прокаливании и прибавляют к ней поправку на вес кислорода, который присоединяется при окислении закисного и сульфидного железа в этих условиях. Следует заметить, что закисное железо при прокаливании руды не всегда окисляется полностью. Особенно стоек при прокаливании магнетит. Поэтому при значительном содержании закисного железа правильнее устанавливать содержание закиси железа в остатке после определения потери при прокаливании для уточнения количества прибавляемого кислорода.

Серя сульфидов при прокаливании частично окисляется и может остаться в прокаленной руде, в особенности в присутствии окисей кальция и магния, получаемых при прокаливании карбонатов. Кроме того, трудно рассчитать количество кислорода, заместившего серу в прокаленном остатке, если неизвестно, представляли ли сульфиды пирит или пирротин.

Таким образом, потеря при прокаливании не может дать точного представления о количестве конституционной воды, даже если определялись двуокись углерода и оставшаяся после прокаливании сера. Поэтому при точных анализах следует определять воду прямым

путем (стр. 39), тем более, что железные руды в большинстве случаев отдают воду при невысокой температуре.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—0,8 г помещают в фарфоровый тигель и осторожно прокаливают (вначале с закрытой крышкой, потом с открытой) до постоянного веса. Убыль в весе, умноженная на сто и деленная на навеску, дает процент потери при прокаливании. К этой цифре прибавляют кислород, присоединенный при окислении закисного железа, для чего процентное содержание FeO умножают на 1,11 (отношение $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2\text{FeO}}$) и из полученной величины вычитают процентное содержание FeO .

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Метод определения алюминия «по разности» из взвешенного осадка полуторных окислов для железных руд в большинстве случаев непригоден из-за слишком резкой разницы в содержании железа и алюминия и отсутствия уверенности в полном окислении железа при прокаливании больших его количеств. Кроме того, при этом необходимы дополнительные определения ряда элементов, осажденных аммиаком вместе с железом и алюминием (титана, ванадия, фосфора, хрома).

Методы прямого определения алюминия можно разбить на две группы: 1) методы с предварительным отделением железа и 2) методы, при которых в осадок выделяется алюминий, а железо удерживается в растворе.

Из первой группы лучшими являются методы, основанные на выделении железа электролизом с ртутным катодом. Большая часть железа осаждается на катоде, образуя амальгаму; в электролите алюминий может быть определен различными способами.

Из второй группы относительно быстрыми техническими методами являются методы выделения алюминия в виде гидрооксида или фосфата. Железо восстанавливается до двухвалентного тиосульфатом или гидросульфитом натрия и удерживается в растворе. Однократное осаждение обычно не обеспечивает полноты разделения; железо частично соосаждается, а титан полностью осаждается вместе с алюминием. Значительно более точные результаты дает осаждение алюминия в виде комплексного фторида с восстановлением железа амальгамой цинка. Разделение достигается однократным осаждением.

Определение алюминия после предварительного отделения железа

Железо выделяется из сернокислого раствора электролизом на ртутном катоде. Вместе с железом на катоде выделяются хром, молибден, никель, кобальт, цинк, медь, свинец, частично марганец. В электролите остаются титан, алюминий, ванадий, фосфор, частично марганец.

Наиболее простым методом определения алюминия в электролите является осаждение его аммиаком; вместе с алюминием осаждаются титан, фосфор, ванадий и др. Таким образом, алюминий в конечном счете все же определяется «по разности».

Арбитражным методом является прямое определение алюминия. Титан, ванадий и др. выделяют в кислом растворе купфером; алюминий осаждают из фильтрата оксихинолином или купфером в аммиачном или слабоуксуснокислом растворе.

Разложение руды и отделение железа. Навеску тонкоизмельченной руды 0,5—1,5 г помещают в стакан и растворяют в 20 мл конц. HCl. По растворении прибавляют 25 мл H_2SO_4 (1:1) и нагреванием доводят раствор до выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, прибавляют 70—80 мл холодной воды и нагревают до кипения для растворения образовавшихся сульфатов. Затем раствор фильтруют для отделения нерастворимого остатка. Так как остаток может содержать алюминий, его необходимо обработать серной и плавиковой кислотами. После удаления плавиковой кислоты к охлажденному сернокислому раствору в тигле прибавляют воду, растворяют сульфаты и присоединяют раствор к основному.

Сернокислый раствор нейтрализуют содой или аммиаком до появления осадка, после чего прибавляют 2—5 мл H_2SO_4 (1:1) с таким расчетом, чтобы кислоты в растворе было не более 1—2% по объему. Объем раствора должен быть не более 100—150 мл. Далее раствор персводят в электролизер, содержащий 250—300 г Hg.

Электролизеры могут быть различной формы. Удобным является электролизер, снабженный стеклянным двухходовым краном¹ для спуска амальгамы и раствора после электролиза (рис. 2). При отсутствии двухходового крана он может быть заменен простым. В качестве электролизера можно использовать и обыкновенный стакан емкостью 250—300 мл; в этом случае сливание раствора после электролиза производят сифоном.

Катодом служит платиновая проволока диаметром 1 мм, вставленная для лучшей изоляции от раствора в стеклянную трубку, опущенную одним концом в ртуть. Анодом служит платиновая проволока, нижний конец которой свернут в горизонтальную спираль; спираль укрепляют на расстоянии 2—3 см от поверхности ртути.

Ускорению электролиза способствует перемешивание раствора. Мешалку устанавливают в центре электролизера. При отсутствии механической мешалки раствор время от времени перемешивают вручную.

Электролиз ведут при силе тока 3—4 а и напряжении 5—7 в. Источником тока может служить аккумулятор соответствующей емкости или другой источник постоянного тока.

¹ Двухходовой кран позволяет слить всю ртуть через один ход крана; затем испытуемый раствор, по возможности без примеси ртути, спускают, используя другой ход крана.

Электролиз продолжают до отрицательной реакции на ионы железа в растворе. Для ускорения анализа иногда ограничиваются выделением основной массы железа, не добиваясь полного его удаления (стр. 337). При высоком содержании железа введенной ртути может оказаться недостаточно; в этих случаях приходится прерывать электролиз, спускать амальгаму (или сливать с нее раствор при помощи сифона) и заканчивать электролиз с новой порцией ртути.

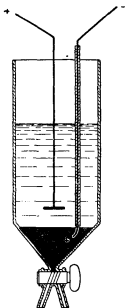


Рис. 2. Прибор для электролиза с ртутным катодом

По окончании электролиза, не прерывая тока, спускают через кран ртуть, затем через второй ход крана сливают в другой стакан раствор, одновременно добавляя в электролизер воду. При отсутствии крана раствор сливают сифоном. Промывание продолжают до тех пор, пока стрелка амперметра не покажет отсутствия тока.

Определение алюминия в электролите осажждением аммиаком. К электролиту после отделения железа и других металлов, выделяемых на катоде, прибавляют 10 мл конц. HCl , нагревают раствор почти до кипения и приливают аммиак до слабого запаха или до перемены окраски метилового красного. Раствор нагревают до свертывания осадка, фильтруют и промывают 1—2 раза горячим 2% раствором NH_4NO_3 . Затем осадок смывают струей воды в стакан, растворяют в азотной или соляной кислоте и повторяют осаждение. Промытый осадок вместе с фильтром переносят в платиновый тигель, сушат, осторожно сжигают и прокаливают до постоянного веса при температуре 1000—1100°.

Прокаленный осадок содержит, кроме алюминия, титан и фосфор. Осадок сплавляют с 1—2 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Сплав растворяют в разбавленной серной кислоте (1:2), прибавляют 1—3 капли H_2O_2 и определяют титан колориметрически. Содержание титана и фосфора (фосфор определяют из отдельной навески) вычитают из веса прокаленного осадка. Таким образом получают вес окиси алюминия.

Если руда содержит много фосфора и мало алюминия, фосфор осаждается лишь частично. В этом случае определяют его из aliquотной части раствора лучше всего колориметрическим путем.

Определение алюминия прямым путем. Электролит после выделения железа содержит алюминий, титан, ванадий, фосфор и часть марганца.

Титан и ванадий осаждают в кислом растворе купферомом. Купферомом могут быть осаждены и остатки железа; поэтому в этом

случае можно не добиваться при электролизе количественного выделения железа, что значительно ускоряет анализ.

Алюминий из фильтрата можно выделить осаждением оксихинолином в уксуснокислом растворе, купфером в аммиачной или слабоуксусной среде,¹ а также танином. Ниже приводятся оксихинолиновый и купфероновый методы; осаждение танином описано на стр. 707. Колориметрическое определение алюминия описано на стр. 253.

Подготовка раствора. Раствор электролита вместе с промывными водами упаривают до объема 100—150 мл, приливают к нему 8—10 мл конц. H_2SO_4 и осаждают титан, ванадий и остатки железа свежеприготовленным 6% раствором купферона, приливая его при помешивании тонкой струей до выпадения белого всплывающего осадка.

Осадку дают отстояться в течение 10—15 мин. и фильтруют через бумажный фильтр, вставленный в воронку с платиновым конусом, или через воронку Бюхнера, соединенную с колбой Буизена. Осадок промывают 3—4 раза 1% раствором HCl , содержащим немного купферона. В фильтрате находятся весь алюминий и часть марганца.

Осаждение алюминия оксихинолином. К раствору прибавляют аммиак до слабого запаха, 5—6 г ацетата аммония, слегка подкисляют уксусной кислотой, нагревают раствор до 60° и осаждают алюминий небольшим избытком 5% раствора оксихинолина. Раствору с осадком дают отстояться в течение 30—40 мин., фильтруют через плотный фильтр и промывают холодной водой до полного обесцвечивания фильтрата. Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, сушат, осторожно сжигают, прокалывают при $1000—1100^\circ$ до постоянного веса и взвешивают Al_2O_3 .

Для осаждения применяют 5% раствор оксихинолина в 10% уксусной кислоте. Перекристаллизация оксихинолина описана на стр. 634.

Осаждение алюминия купфероном в уксуснокислом растворе. Фильтрат после отделения титана, ванадия и остатков железа купфероном при сильном охлаждении и перемешивании нейтрализуют аммиаком (по индикаторной бумажке конго); затем прибавляют к раствору 20 мл буферной смеси ацетата аммония и уксусной кислоты.²

Обычно избытка купферона, оставшегося в растворе после осаждения титана и ванадия, оказывается достаточно для выделения алюминия. В отдельных случаях, при больших количествах алюминия, вводят добавочное количество раствора купферона. Белый (иногда с желтоватым оттенком) осадок быстро коагулирует и легко фильтруется. По отстаивании осадок отфильтровывают и промывают

¹ В. М. Звенигородская, Ю. А. Чернихов. Зав. лаб. IX, 1089 (1940).

² Раствор, содержащий в 100 мл 7 г CH_3COONH_4 и 3 мл ледяной CH_3COOH .

холодным 0,1% раствором купферона, слегка подкисленным уксусной кислотой. Фильтрование лучше производить при отсасывании с помощью воронки Бюхнера или платинового конуса.

Осадок переводят в фарфоровый или платиновый тигель, осторожно высушивают и затем нагревают, пока бумага не начнет обугливаться. Так как осадок имеет тенденцию к разжижению и всплыванию, то высушивание следует проводить весьма осторожно; нагревание увеличивают постепенно, пока не исчезнет уголь. После этого прокаливают осадок при 1000—1200° и взвешивают Al_2O_3 .

Осаждение алюминия купфероном в аммиачном растворе. К кислому сернистому фильтрату после выделения титана, ванадия и железа купфероном прибавляют 5 г NH_4Cl , нагревают до 60—70° и осторожно прибавляют аммиак до щелочной реакции на лакмус.

Раствор с осадком оставляют стоять около 1 часа на кипящей бане, фильтруют осадок и промывают 5—6 раз горячим 2% раствором NH_4Cl , к которому прибавлено несколько капель аммиака. Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, сушат, осторожно сжигают, прокаливают при 1000—1100° до постоянного веса и взвешивают Al_2O_3 .

Определение алюминия без отделения железа

Определение алюминия в виде комплексного фторида. Метод, разработанный И. В. Тананасвым и П. Я. Яковлевым¹ для сложносоединенных стей основан на осаждении алюминия фторидом натрия в виде комплексного фторида. Лабораторией ВСЕГЕИ этот метод применен с некоторыми изменениями для определения алюминия в железных рудах.

Фторид натрия является хорошим реагентом для отделения алюминия от титана, ванадия, молибдена, хрома, тантала и ниобия, фтористые соединения которых легко растворяются в воде.

Отделение алюминия от железа основано на восстановлении последнего до двухвалентного; комплексные соединения двухвалентного железа с винной, лимонной и другими кислотами не гидролизуются и не соосаждаются с алюминием.

Лучшим восстановителем является амальгама цинка. Авторы метода предлагают проводить восстановление железа в кислой среде, а затем нейтрализовать раствор до слабокислой реакции и осаждают алюминий фторидом натрия. Наши опыты показали, что нейтрализацию до слабокислой реакции лучше проводить раньше, чем восстановление железа, так как в случае высоких содержаний железа при нейтрализации после восстановления иногда наблюдалось частичное окисление железа, сопровождавшееся гидролизом.

¹ И. В. Тананасв, П. Я. Яковлев, Зав. лаб., № 10, 1155 (1950).

Навеску руды 0,5—1 г разлагают соляной кислотой, добавляют 10—15 мл H_2SO_4 (1:1), доводят нагреванием до появления паров серной кислоты и по охлаждении разбавляют водой. Отфильтрованный нерастворимый остаток обрабатывают плавиковой и серной кислотами, после чего растворяют в воде и соединяют с фильтратом.

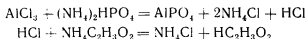
Серноокислый раствор нейтрализуют аммиаком до выпадения осадка, который растворяют в нескольких каплях серной кислоты (1:1), добавляют избыток в 5—6 капель концентрированной кислоты, после чего переносят раствор в коническую колбу (желательно с притертой пробкой) емкостью 250—300 мл. Затем добавляют около 200 г амальгамы цинка и колбу с раствором встряхивают в течение 3—5 мин.

Раствор вместе с амальгамой переносят в делительную воронку и отделяют амальгаму; последнюю промывают 2—3 раза небольшими порциями воды, производя каждый раз отделение раствора от амальгамы в делительной воронке. К полученному раствору приливают 25 мл смешанного комплексобразователя (смесь равных объемов насыщенного раствора оксалата аммония¹ и 40% раствора лимоннокислого аммония) и 40 мл 3,5% (почти насыщенного) раствора NaF . Через 20 мин. выпавший осадок комплексного фторида натрия и алюминия (иногда незаметный на глаз) отфильтровывают через два плотных фильтра, которые затем промывают 5—6 раз 0,5% раствором NaF . Осадок растворяют на фильтре почти кипящей смесью, содержащей 150 мл насыщенного раствора H_3BO_3 , 250 мл конц. HCl и 600 мл воды. На промывание расходуют 4—5 порций смеси по 10—15 мл каждая.

Далее фильтр промывают 2 раза горячей водой. Всю жидкость, собранную в тот же стакан, в котором проводилось осаждение, нейтрализуют аммиаком до изменения окраски метилового оранжевого, после чего вновь подкисляют несколькими каплями соляной кислоты, приливают 5 мл 5% уксуснокислого раствора оксихинолина, 35 мл 20% раствора ацетата аммония, перемешивают и прибавляют 5—6 мл аммиака.

Раствор с осадком выдерживают при 60—70° и после полной коагуляции, обычно через 15—20 мин., фильтруют. Осадок промывают горячим 2% раствором ацетата аммония и осторожно озоляют, а затем прокалывают в фарфоровом тигле и взвешивают в виде Al_2O_3 .

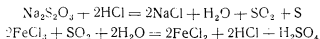
Определение алюминия фосфатным методом. Метод основан на осаждении алюминия в виде фосфата из уксуснокислых растворов в присутствии ацетата аммония, связывающего выделяющуюся соляную кислоту



¹ При отсутствии титана или малом его содержании оксалат аммония можно не вводить.

Трехвалентное железо восстанавливается тиосульфатом до двухвалентного, не осаждающегося в этих условиях.

Восстановление железа производят в солянокислом растворе. Реакцию восстановления можно представить следующими уравнениями:



Алюминий осаждают прибавлением фосфорнокислой соли (лучше всего фосфата аммония).

Определение выполняется следующим образом. Навеску руды 1 г растворяют в 20 мл HCl . По разложению породы раствор выпаривают досуха и растворяют соли в 10 мл HCl ; прибавляют 50—70 мл горячей воды и, прокипятив раствор, отфильтровывают нерастворимый остаток. Остаток обрабатывают плавиковой и серной кислотами; сернокислый раствор после удаления плавиковой кислоты разбавляют водой и присоединяют к основному фильтрату.

Разбавив раствор до 400—500 мл, нейтрализуют аммиаком до мутноватого красного до желтой окраски или, в присутствии большого количества железа, до появления мутн. Прибавляют 3 мл HCl (1:1) и 20 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,¹ затем бумажную массу, 50 мл 30% раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 25 мл 40% раствора $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$ и 10—15 мл 20% раствора $\text{C}_2\text{H}_3\text{COONH}_4$. После прибавления реактивов раствор кипятят в течение 15—20 мин. При этом выпадает осадок фосфата алюминия. Его быстро фильтруют через бумажный фильтр и промывают горячим раствором нитрата аммония и горячей водой.

Для очистки от соосажденного железа осадок растворяют в соляной кислоте (1:1) и повторяют осаждение. При повторном осаждении количество фосфата аммония можно уменьшить до 10 мл. Отфильтрованный вторично осадок промывают, помещают в фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают при 1100° в течение 1 часа. Охладив тигель в эксикаторе, осадок быстро взвешивают и находят вес фосфата алюминия. Умножая вес осадка на 0,4180, получают вес Al_2O_3 .

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА, ВАНАДИЯ, МАРГАНЦА, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И МЫШЬЯКА

Хром встречается в железных рудах чаще всего совместно с никелем. Обычно содержание хрома невелико; поэтому его определяют почти всегда колориметрическим путем, редко объемным. Хром переводят в раствор сплавлением навески со щелочью с добавкой селитры или перекиси натрия в никелевом, железном или

¹ Если после прибавления фосфорной соли выпадет осадок, надо добавить кислоты до полного его растворения.

серебряном (можно в фарфоровом) тигле. Методы определения хрома описаны в разделе «Хром и его руды».

Содержание *ванадия* в железных рудах редко превышает десятки доли процента. Повышенное содержание ванадия отмечают в титаномагнетитах. Методы определения ванадия описаны в разделе «Ванадий».

Марганец содержится почти во всех железных рудах в виде самостоятельных минералов или в виде изоморфной примеси в рудных минералах железа.

Малые количества марганца определяют колориметрическим методом. При больших содержаниях могут быть применены объемные методы. В исключительных случаях может быть применен весовой метод определения марганца в виде пирофосфата.

Определение марганца объемным и колориметрическим методами можно производить как из азотнокислых, так и из сернокислых растворов. Так как железные руды плохо разлагаются азотной кислотой, удобнее разлагать их соляной и серной кислотами с нагреванием до появления паров серной кислоты.

Навеску руды 0,5—1 г растворяют в 20 мл HCl. Затем добавляют 10—15 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. По охлаждению к раствору прибавляют 50—70 мл холодной воды, кипятят и отфильтровывают нерастворимый остаток. Если нерастворимый остаток окрашен, обрабатывают его смесью серной и плавиковой кислот и нагревают до появления паров серной кислоты. Сернокислый раствор после удаления плавиковой кислоты присоединяют к основному фильтрату.

Нерастворимый остаток можно также сплавлять с пиросульфатом калия. В этом случае сплав растворяют в разбавленной серной кислоте и присоединяют к основному фильтрату.

Для определения марганца удобно использовать фильтрат от кремневой кислоты.

При определении марганца в азотнокислом растворе навеску руды разлагают соляной кислотой и дважды выпаривают раствор почти досуха, прибавляя каждый раз по 10 мл конц. HNO_3 .

Дальнейший ход анализа описан в разделе «Марганец и его руды».

Следует указать, что при определении марганца в железных рудах колориметрическим методом необходимо прибавлять фосфорную кислоту для обесцвечивания железа.

Никель и кобальт чаще всего определяют колориметрическим методом. Разложение руды производят соляной кислотой или царской водкой с последующим переводом в солянокислые соли. Ход анализа, а также определение никеля, кобальта и железа из одной навески описаны в разделах «Никель и его руды» и «Кобальт и его руды».

Содержание *мышьяка* в железных рудах редко превышает сотые доли процента. Наиболее простым и быстрым методом является

колориметрическое определение мышьяка восстановлением его до мышьяковистого водорода, окрашивающего полоску бумаги, пропитанной хлорной ртутью (стр. 506). Более точными и наглядными методами являются гипофосфитный (стр. 505) и видоизмененный метод Марша (стр. 508).

IX. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

В состав полного анализа железной руды входит определение следующих компонентов: SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , MnO , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , S, конституционной и гигроскопической воды. Этот перечень часто дополняется определениями Cr_2O_3 , V_2O_5 , NiO , CoO , ZnO , As.

Выбору схемы анализа должна предшествовать приближенная количественная характеристика состава руды — установление примерного содержания нерастворимого остатка, титана, марганца, хрома, ванадия, серы и фосфора. Для этой цели весьма желателен предварительный полуквантитативный спектральный анализ.

Анализ руды, заключающей относительно небольшие количества перечисленных компонентов (кроме нерастворимого остатка, содержание которого может быть различным), ведется по следующей схеме.

1. Основную навеску (порядка 1 г) разлагают соляной и серной кислотами с выпариванием до выделения паров последней. Сульфаты растворяют в воде, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают водой, подкисленной соляной кислотой. При этом кремневая кислота практически количественно остается в нерастворимом остатке.

Нерастворимый остаток сплавляют с содой, сплав растворяют в соляной кислоте и выделяют кремневую кислоту обычными методами. Прокаленный осадок кремнезема должен быть обработан плавиковой и серной кислотами; взвешенный остаток после удаления кремнезема должен быть сплавлен с пиросульфатом калия, а раствор этого сплава присоединен к основному раствору.

Первый сернистый раствор и раствор после выделения кремневой кислоты из нерастворимого остатка должны быть соединены; полученный раствор помещают в мерную колбу. В случае необходимости объем раствора уменьшают выпариванием.

Операции разложения навески и отделения кремневой кислоты могут быть несколько упрощены:

а) если нерастворимый остаток невелик и не окрашен или очень слабо окрашен, допустимо его прокаливание, взвешивание и непосредственная обработка серной и плавиковой кислотами с определением кремнезема по разности между двумя взвешиваниями; остаток после обработки кислотами и в этом случае следует присоединить к основному раствору;

б) если при спекании навески руды с небольшим количеством соды образуется спек, полностью разлагаемый соляной кислотой, разложение можно осуществить спеканием с содой; по растворении спека в соляной кислоте выпаривают раствор для выделения кремневой кислоты.

2. Полученный в результате разложения навески руды раствор заключает практически все компоненты руды, кроме кремнезема. Раствор в мерной колбе доливают водой до метки и хорошо перемешивают. Дальнейший анализ ведут из аликвотных порций раствора.

Первая порция, отвечающая навеске 0,4 г, служит для определения суммы окислов железа, алюминия, фосфора и др. Осаждение аммиаком производится из горячего раствора; аммиак приливают до слабого запаха. Осаждение аммиаком лучше проводить в присутствии метилового красного, до перехода окраски в желтую. После отстаивания в теплом месте осадок отфильтровывают и промывают несколько раз горячим 2% раствором NH_4NO_3 .

Далее осадок смывают струей воды из промывалки в тот же стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют в горячей разбавленной соляной или азотной кислоте; той же кислотой промывают и фильтр для растворения приставших к нему частиц осадка. К раствору прибавляют немного бумажной массы (или растворяют осадок с фильтром) и вторично осаждают аммиаком гидроокиси. Осадок фильтруют (если первый осадок смывался с фильтра, то второй фильтруют через тот же фильтр, смоченный раствором аммиака) и промывают как и в первый раз, но более тщательно, до исчезновения реакции на ионы хлора в растворе нитрата аммония, стекающем с воронки. Фильтр с осадком высушивают, сжигают во взвешенном фарфоровом тигле и прокаливают до постоянного веса при хорошем доступе воздуха.

Осадок состоит из окисей железа, алюминия, титана, пятиокисей фосфора, ванадия и небольшого количества ранее недоосажденного кремнезема. Если требуется высокая точность анализа, остаточное количество кремнезема должно быть извлечено растворением прокаленного и взвешенного осадка в серной кислоте (стр. 83).

Полное обезвоживание гидроокисей, особенно гидроокиси алюминия, требует высокой температуры прокаливания; с другой стороны, при высокой температуре нередко наблюдается частичная потеря кислорода окисью железа с образованием закись-окиси его. Так как содержание алюминия в железных рудах невелико, можно вести прокаливание при температуре 800—900°. В случае сомнения в полноте окисления железа (серый оттенок осадка) полезно прокаленный и охлажденный осадок смочить азотной кислотой, осторожно удалить кислоту выпариванием и слабо прокалить остаток.

Лучше определять алюминий прямым путем.

Фильтрат после отделения гидроокисей используется для определений кальция и магния, производимых обычными методами, принятыми в силикатном анализе. Если руда содержит марганец, следует проверить осадок пирофосфата магния на его содержание.

Вторая порция основного раствора может служить для определения фосфора. Для этого в отобранной порции раствора следует осадить аммиаком гидроокиси железа и других металлов, отфильтровать и 2—3 раза промыть осадок, растворить его в разбавленной горячей азотной кислоте и определить в полученном растворе фосфор одним из описанных выше методов. Можно вести определение фосфора и из отдельной навески; такой метод следует предпочесть при малом содержании фосфора.

3. Для определения общего содержания железа можно использовать: а) сернокислый раствор прокаленных полуторных окислов, если определялось остаточное количество кремнезема; б) аликвотную часть основного раствора; в) отдельную навеску руды; г) навеску, из которой определяется закись железа.

При полном анализе не рекомендуется злоупотреблять отдельными навесками.

В качестве метода конечного определения железа может быть использован один из методов, описанных выше (стр. 302).

4. Определение титана производится в сернокислом растворе. Удобно использовать раствор осадка гидроокисей, выделенных аммиаком из аликвотной порции раствора, или навеску, из которой определялась закись железа.

Если железо определяют титрованием бихроматом калия или трилопом Б, титан должен быть предварительно определен колориметрическим методом с перекисью водорода. После определения титана раствор кипятят до разрушения перекиси (исчезновение желтой окраски).

При определении титана, для исключения окраски за счет ионов трехвалентного железа, в раствор следует вводить фосфорную кислоту.

5. Определение закиси железа производится из отдельной навески. Если руда неполно разлагается соляной кислотой, предпочтительно разложение навески серной и плавиковой кислотами в токе углекислого газа.

Раствор после определения закиси железа, если оно производилось разложением навески плавиковой и серной кислотами, следует выпарить в платиновой чашке до появления паров серной кислоты. По охлаждении раствор осторожно разбавляют водой и употребляют для определения титана и железа.

6. Определение щелочных металлов производится из отдельной навески. Щелочные металлы в железных рудах приурочены, видимо, только к содержащим калий и натрий силикатам, входящим в состав руды. Распределение их между кислым раствором

и остатком, не растворимым в кислотах, определяется степенью разлагаемости кислотами силикатов, входящих в состав данной руды.

Разложение плавиковой и серной кислотами позволяет увеличить навеску, что выгодно при малом содержании щелочных металлов. Однако этот путь для железных руд рекомендовать нельзя, так как он связан с неизбежным отделением больших осадков гидроокисей железа (и его спутников) и с потерями щелочных металлов. Предпочтительно производить разложение навески плавиковой кислотой с последующей обработкой окисью кальция или спеканием с карбонатом кальция и хлоридом аммония.

В отличие от обычно принятой методики для железных руд необходимо вводить в смесь навески с реагентами также кремнезем в форме прокаленной кремневой кислоты или кварца (в количестве 0,15—0,25 г) с целью избежать сплавления смеси. Кремнезем должен быть проверен на отсутствие щелочных металлов. Дальнейший ход анализа не отличается от обычного.

7. Определения двуокиси углерода, гигроскопической и конституционной воды, потери при прокаливании (если вода не определяется прямым путем) описаны на стр. 333, а также в разделах «Силикаты» и «Прямое определение воды».

8. Определение тяжелых металлов производится следующим образом.

Если в руде присутствуют металлы сероводородной группы (медь, мышьяк, свинец и др.), их определяют обычно из отдельных навесок методами, описанными в соответствующих разделах. При анализе основной навески их удаляют из раствора сероводородом. Если присутствует мышьяк, сероводород пропускают сначала через сильноокислый раствор (концентрация соляной кислоты 1:4), затем удаляют избыток кислоты частичной нейтрализацией или разбавлением раствора до концентрации соляной кислоты 5:100 и снова пропускают сероводород в течение нескольких минут. Осадок отфильтровывают и промывают подкисленной сероводородной водой. Фильтрат кипятят для удаления избытка сероводорода, окисляют железо кипячением с азотной кислотой или перекисью водорода и дальше ведут анализ обычным способом.

Отступления от настоящей схемы анализа могут иметь место при повышенном содержании некоторых элементов, сопутствующих железу:

а) при высоком содержании кальция (например карбонатные руды) разложение руды и анализ основной навески лучше вести в солянокислом растворе ввиду малой растворимости сульфата кальция;

б) при повышенном содержании марганца его необходимо выделять; в этих случаях анализ ведется по схемам, описанным в разделе «Марганец и его руды»;

в) при содержании в руде хрома сплавление нерастворимого остатка следует производить с добавкой селитры, так как без окис-

лителя хромистый железняк сплавляется с трудом. В ходе анализа трехвалентный хром осаждается аммиаком вместе с остальными гидроокислами. Большая часть шестивалентного хрома восстанавливается до трехвалентного при выпаривании с соляной кислотой; для полного восстановления хрома следует нагреть солянокислый раствор с 3—5 мл спирта. Анализ руды при высоком содержании хрома описан в разделе «Хром и его руды».

Х. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА

Содержание железа в анализируемом материале, превышающее 0,3—0,5%, может быть с достаточной степенью точности установлено одним из вариантов объемно-аналитического метода анализа после соответствующей подготовки раствора. Способы подготовки раствора рассматриваются в разделах, посвященных анализу соответствующих видов минерального сырья. Методы конечного объемного определения железа описаны выше.

Если содержание железа меньше 0,3%, объемные методы оказываются уже недостаточно точными и в качестве основного метода должно быть рекомендовано колориметрическое определение, также требующее соответствующей подготовки раствора.

Так как колориметрические методы являются более скорыми, чем объемные, их целесообразно применять и при относительно высоких содержаниях железа. При массовых технических анализах сульфосалициловым методом пользуются для определения содержания железа до 10%, применяя соответствующие разведения и измеряя окраску фотоколориметрическим путем.

Ниже рассматриваются два наиболее изученных варианта колориметрического определения железа — роданидный и сульфосалициловый методы, а также способы подготовки материала для колориметрирования.

1. РОДАНИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА¹

Метод основан на измерении интенсивности красной окраски, свойственной комплексам, образуемым ионами трехвалентного железа и роданида. Эти комплексы малоустойчивы; поэтому необходим большой избыток ионов роданида, подавляющий диссоциацию комплекса.

Необходимо учитывать, что помимо $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ могут образоваться также менее интенсивно окрашенные комплексы. Поэтому концентрация роданида должна быть одинаковой в анализируемом и стандартном растворах.

¹ Этот давно известный метод в последние годы детально исследован А. К. Бабко [2]; результаты этих исследований учтены при изложении методики.

Анализируемый раствор не должен содержать соединений, связывающих железо в комплексные ионы; к ним относятся фториды, фосфаты, арсенаты и винпоокислые соли. Ослабляют окраску также хлориды и сульфаты; однако образуемые этими ионами комплексы с железом относительно нестойки и при избытке ионов роданида небольшие их содержания могут присутствовать в колориметрируемом растворе.

Определению мешают сильные окислители [KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 и т. д.], окисляющие роданид-ион, а также восстановители, восстанавливающие трехвалентное железо до двухвалентного. Мешают также ионы, имеющие собственную окраску.

Наилучшей средой является азотнокислая; при этом достаточна уже малая кислотность раствора, препятствующая гидролизу соли железа (1—2 мл HNO_3 на 50 мл раствора).

Ход анализа. Исследуемый азотнокислый раствор или аликвотную часть его, имеющую объем не более 40 мл и заключающую от 0,005 до 2 мг железа, помещают в мерную колбочку емкостью 50 мл, приливают 1 мл конц. HNO_3 и 5 мл 10% раствора роданида (аммония, калия). Раствор разбавляют водой до метки, хорошо перемешивают и колориметрируют.

Колориметрическое определение может быть выполнено либо методом сравнения (с помощью колориметра или колориметрических цилиндров с нижним краном), либо методом колориметрического титрования. Важно соблюдать равные условия концентрации роданида и кислоты в стандартном и испытуемом растворах.

Метод стандартных серий непригоден ввиду недостаточной стойкости окраски эталонных растворов.

Хорошие результаты даст определение с помощью фотометра или фотоколориметра с применением зеленого светофильтра. В этих случаях по эталонному раствору соли железа производится построение калибровочного графика.

2. СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Ионы трехвалентного железа образуют с сульфосалициловой кислотой окрашенные комплексы, состав и окраска которых зависят от pH раствора [2]. В кислых растворах ($\text{pH} = 1,8\text{—}2,5$) образуется моносалицилат $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$, обладающий буровато-розовой окраской. В растворах, близких к нейтральным ($\text{pH} = 4\text{—}8$), образуется бурый дисалицилат $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^+$, а в слабощелочных — трисалицилат $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$ желтого цвета.

Определению в щелочной среде не мешает присутствие хлоридов, нитратов, сульфатов, фосфатов, фтора и большей части катионов, образующих бесцветные растворимые комплексы с сульфосалициловой кислотой. Определению мешает медь, дающая окрашенные комплексы. Для предотвращения окисления церия и марганца, если

они присутствуют в исследуемом растворе, рекомендуется прибавлять к кислому раствору немного солянокислого гидроксилamina.

Ход анализа. Кислый раствор или аликвотную часть его помещают в мерную колбу, прибавляют 10—20 мл 25% раствора сульфосалициловой кислоты и нейтрализуют раствор аммиаком до образования неизменяющейся желтой окраски; далее разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Колориметрирование производят любым методом — методом стандартных серий, сравнения, с помощью фотометра или фотоколориметра. В последних двух случаях применяют светофильтры с областью пропускания 450—500 мμ.

Приготовление стандартного раствора соли железа

0,8640 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (или эквивалентное количество другой соли трехвалентного железа) растворяют в 1 л воды, содержащей 5 мл конц. H_2SO_4 . Этот раствор содержит 0,1 мг Fe в 1 мл.

3. ПОДГОТОВКА РАСТВОРОВ К КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЖЕЛЕЗА

При полных анализах определение железа чаще всего производится из аликвотных частей фильтрата после отделения кремневой кислоты или раствора, полученного сплавлением (или разложением кислотами) прокаленного осадка окислов, выделенных аммиаком. При определении железа сульфосалициловым методом наличие сульфатов и хлоридов не мешает. При определении железа роданидным методом либо добавляют те же количества хлоридов или сульфатов к стандартному раствору, либо осаждают аммиаком железо вместе с алюминием и титаном и растворяют отфильтрованный осадок в азотной кислоте.

При определении железа из отдельной навески силикатные породы (пески) обычно разлагают плавиковой и серной кислотами; карбонаты растворяют в кислоте. Нерастворимый остаток обрабатывают плавиковой и серной кислотами. Методы разложения пробы и подготовки раствора для отдельных видов сырья более подробно описаны в соответствующих разделах.

При определении малых количеств железа необходимо проверять на содержание его все применяемые реактивы: железо нередко содержится в кислотах (особенно азотной), соде и пиросульфате калия. При точной работе следует ставить одновременно с пробой холостой опыт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакланова К. А. Методы ускоренного анализа железных, никелевых и марганцевых руд. Госгеолиздат, 1951.
2. Денисов Е. И. Зав. лаб. VII, 670 (1938).

3. Книпович Ю. Н. К методике отделения и определения больших количеств марганца. Труды Центральной геохимической лаборатории ЦНИГРИ за 1931 г., ОНТИ, 1932.
 4. Кузнецов В. И., Буданова Л. М. Ж. анал. хим., VIII, 55 (1953).
 5. Лендель Г., Гофман Дж., Брайт Г. Анализ черных металлов. Госхимиздат, 1934.
 6. Лисицын В. И., Лебова Р. Г. Анализ марганцевых руд. Госгеолгиздат, 1945.
 7. Дьянков В. А., Сакунов В. И., Ткаченко Н. С. Анализ железных и марганцевых руд. Металлургиздат, 1954.
 8. Стукалова М. М. Определение закиси железа в силикатах, содержащих небольшие количества сульфидов. Материалы ВСЕГЕИ, Геохимия, № 6 (1947).
 9. Сырокомский В. С. Методы анализа железных и марганцевых руд. Металлургиздат, 1950.
 10. Сырокомский В. С., Степин В. В. Зав. лаб., V, 263 (1936).
 11. Унифицированные методы химического анализа ферросплавов. Изд. АН СР, 1944.
 12. Унифицированные методы химического анализа железных и марганцевых руд. Изд. АН СССР, 1943.
 13. Усатенко Ю. И. Зав. лаб., XII, 919 (1916).
 14. Усатенко Ю. И. Зав. лаб., № 10, 1168 (1935).
 15. Усатенко Ю. И., Булахов П. П. Зав. лаб., № 12, 1128 (1949).
 16. Финкельштейн Д. Н., Крючкова Г. Н. Зав. лаб., № 4, 403 (1955).
 17. Щербов Д. П. Ж. анал. хим., IV, 152 (1949).
-

МАРГАНЕЦ И ЕГО РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Марганец представлен в земной коре очень разнообразно. Известно более 150 минералов, которые по относительно высокому содержанию марганца могут считаться марганцевыми. Марганец является обычным компонентом кристаллических силикатов, продуктов их разрушения, карбонатов, железных руд и т. д.

В своих соединениях марганец проявляет валентность от двух до семи. В двухвалентной форме марганец входит в состав силикатов, образует ряд силикатных минералов; марганец двухвалентен также в карбонатах, пнобатах, танталатах, молибдатах и вольфраматах.

Наиболее важны месторождения марганцевых руд осадочного происхождения, связанные с отложениями морских заливов, озер и болот. Для осадочных месторождений наиболее типичны минералы-окислы марганца (водные и безводные), в которых валентность его более высока — 3 и 4. Окислы промежуточных валентностей марганца характерны для его скоплений метасоматического происхождения.

В таблице (стр. 351) приводятся данные об основных минералах марганца. Минералы редких элементов, содержащие марганец, указаны в соответствующих разделах.

В марганцевых рудах всегда присутствуют кремнезем и окислы железа, нередко также барит и соединения кальция, кобальта, ванадия.

II. МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ МАРГАНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Марганцевые минералы-окислы растворяются в концентрированной соляной кислоте, восстанавливающей марганец более высокой валентности (трех- и четырехвалентный) до двухвалентного; при этом выделяется хлор. Соляная кислота одновременно является лучшим растворителем для минералов-окислов железа, часто сопутствующих марганцевым окислам.

Серная и азотная кислоты растворяют минералы, содержащие высшие окислы марганца, лишь в присутствии восстановителей — перекиси водорода или сернистой кислоты

Основные минералы марганца

Название	Формула	Удельный вес	Цвет	Отношение к растворителям	Примечания
Пирролюзит	$MnCl_2$	4,7—5,0	Черный	Разлагаются HCl с выделением хлора; легко растворимы в $HNO_3 + H_2O_2$; в HNO_3 и H_2SO_4 без восстановителя не растворяются	Содержит до 2% воды
Гаусманит	Mn_2O_3	4,7—4,9	Черный		—
Манганит	$MnO_2 \cdot Mn(OH)_2$	4,2—4,4	Черный, бурый		—
Нисломелан (вал)	$nMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ и примеси (состав непостоянный)	4,1—4,7	Плотный черный или темносерый		Содержит разнообразные примеси, часто соли бария, калия и 1—10% H_2O
Браунит	Mn_2O_3 или $Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$	4,7—5,0	Черный		При действии кислоты выпадает гель кремневой кислоты
Родонит	$(Mn, Ca) SiO_3$	3,4—3,75	Розовый, иногда розовато-серый	Разлагается кислотами	—
Спессартин	$3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	4,18	Красный, бурый	—	Содержит Fe^{II} и Fe^{III}
Родохрозит	$MnCO_3$	3,45—3,7	Розовый, на воздухе постепенно буреет	Растворим в кислотах	Обычно с $FeCO_3$, иногда с $CaCO_3$, Zn , Mg

При разложении марганцевых руд соляной кислотой образующийся раствор непригоден для дальнейшего выделения марганца окислением. Однако солянокислый раствор может быть легко переведен в азотнокислый многократным выпариванием с азотной кислотой до полного удаления хлора.

Только при анализе чистых минералов разложение навески кислотами оказывается полным.

Если нерастворимый остаток велик и окрашен в темный цвет, его отфильтровывают и сплавляют с содой. Сплав разлагают соляной кислотой, выпариванием раствора выделяют кремниевую кислоту, сухой остаток смачивают соляной кислотой и выщелачивают содой. Кремниевую кислоту отфильтровывают и промывают, а фильтрат присоединяют к основному раствору.

Если нерастворимый остаток невелик и определение кремнезема не требуется, можно, прокалив его в платиновом тигле, удалить кремнезем выпариванием с плавиковой и серной кислотами, остаток расплавить, растворить сплав в кислоте и присоединить раствор к основному.

Наконец, если нерастворимый остаток невелик и не окрашен, можно при техническом анализе пренебречь теми (обычно очень малыми) количествами марганца, которые он может удерживать.

При анализе силикатов марганца, не разлагаемых или почти не разлагаемых кислотами, операцию кислотной обработки пропускают, навеску непосредственно сплавляют с содой и сплав разлагают азотной кислотой с перекисью водорода. В этих случаях не следует употреблять соляную кислоту во избежание порчи платинового тигля хлором, выделяющимся при окислении соляной кислоты марганцовистокислыми солями, образующимися при сплавлении.

Следует учитывать значительную гигроскопичность большинства марганцевых руд. Результаты анализа нужно относить к навеске, высушенной при 105°. Для получения сопоставимых результатов следует одновременно с навеской для определения марганца взять во взвешенный бюкс навеску для определения влажности; если берется несколько навесок для определения отдельных компонентов, все они должны быть взяты одновременно с навеской для определения влажности.

Навеску руды для разложения можно также взять из измельченного образца, высушенного предварительно при 105°.

III. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОТДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Определение марганца может быть произведено весовыми, объемными и колориметрическими методами.

Из весовых методов определения марганца наиболее точным является осаждение его в виде фосфата и последующее взвешивание

в виде пирофосфата. Менее точным является метод определения по весу закись-окиси марганца, образующейся после прокаливании его гидратов, так как состав смешанного окисла не вполне постоянен.

Известен ряд вариантов объемного определения марганца, основанных на окислительно-восстановительных реакциях и дающих хорошую точность.

Весовые и объемные методы пригодны для широкого диапазона содержаний марганца, кроме очень малых (менее 0,2%), когда предпочтение должно быть отдано колориметрическим методам. Объемное определение особенно удобно для высоких содержаний марганца.

Колориметрическое определение основано на окислении марганца до семивалентного и измерении интенсивности окраски раствора перманганата. Колориметрически можно определять с удовлетворительной точностью количество марганца от следов до 1—1,5%.

Весьма существенным вопросом при выборе метода определения марганца является простота подготовки раствора и быстрота выполнения анализа. В этом отношении методы определения неравноценны. Весовые методы требуют предварительного отделения всех сопутствующих металлов, кроме щелочных, и поэтому очень трудоемки. Объемные методы или вовсе не требуют отделения сопутствующих элементов или требуют отделения небольшого числа ионов. Проста также подготовка раствора к колориметрическому определению.

В связи с этим практически пользуются преимущественно объемными методами определения марганца в его рудах. Малые содержания марганца определяют колориметрически. Весовые методы сохраняют свое значение в ходе полного анализа минерала, руды, породы, а также в качестве арбитражных.

Отделение марганца от металлов IV и V аналитических групп, осаждаемых сероводородом в кислом растворе, не представляет никаких затруднений.

Отделение от металлов III и II групп производится различными способами. Наиболее важные из них следующие:

1) выделение гидратированных окислов четырехвалентного марганца из кислого раствора сильными окислителями (хлоратом калия, персульфатом аммония), причем марганец отделяется от всех сопутствующих ему элементов (осадок, однако, требует очистки от увлеченных им примесей);

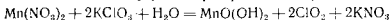
2) осаждение в форме гидратированных окислов в аммиачном растворе с помощью окислителей — перекиси водорода, брома, персульфата аммония;

3) отделение алюминия и железа пиридином (или в форме основных солей) с дальнейшим выделением марганца из фильтрата аммиаком в присутствии окислителя.

IV. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. ВЫДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРАТОМ КАЛИЯ

Хлорат калия в присутствии концентрированной азотной кислоты окисляет двувалентный марганец до четырехвалентного, выпадающего в осадок в форме гидратированной двуокиси



Ход анализа. Азотнокислый раствор, полученный после отделения кремневой кислоты и удаления хлора (стр. 350), помещают в стакан и выпаривают до объема 3—5 мл. Затем прибавляют 10—15 мл конц. HNO_3 , покрывают стакан стеклом и вводят в нагретый раствор небольшими порциями твердый хлорат калия из расчета 3 г на каждую 0,1 г предполагаемого количества марганца. Раствор нагревают на водяной бане или плитке, не давая ему кипеть.

Осаждение считают законченным, когда раствор над мелкодисперсным осадком бурого или черного цвета становится прозрачным и добавление новой порции хлората калия не вызывает потемнения. Несколько охладив раствор, разбавляют его водой до 50—60 мл и дают осадку отстояться. Затем (не позже, чем через 30 мин.) фильтруют раствор через плотный фильтр и промывают осадок горячей водой. Нет необходимости стремиться перенести на фильтр приставшие к стенкам стакана частицы осадка, так как в дальнейшем он будет растворен в том же стакане. Для проверки полноты выделения марганца фильтрат выпаривают до объема в несколько миллилитров и прибавляют к нему еще 0,5 г KClO_3 . Если фильтрат не нужен для дальнейшего анализа, можно вместо проверки полноты осаждения определить в нем недоосажденный марганец колориметрическим методом.

Осадок гидратированной двуокиси марганца обычно увлекает из анализируемого раствора небольшие количества соединений железа, титана и кобальта (при высоком их содержании), а также щелочных металлов. Если выделение марганца выполнено с целью подготовки его к объемному определению, в очистке двуокиси нет необходимости; если же имеется в виду весовое определение, очистка необходима.

С этой целью осадок двуокиси марганца смывают водой в тот же стакан и растворяют осадок и приставшие к фильтру частицы небольшим количеством разбавленной соляной или азотной кислоты с несколькими миллилитрами 3% раствора H_2O_2 . Так как реакция идет с бурным выделением кислорода, то стакан и воронку с фильтром накрывают часовым стеклом. Обмывают горячей водой стекло, фильтр и стенки стакана, после чего кипятят раствор для разрушения перекиси водорода. Затем добавляют 1—2 г NH_4Cl и осаждают железо аммиаком, избегая прибавления большого его

избытка. Осадок отфильтровывают через неплотный фильтр. Во избежание окисления марганца и выпадения его в осадок раствор с осадком гидроокиси железа не следует долго хранить. Осадок гидроокиси железа растворяют в соляной кислоте и пересаждают аммиаком в присутствии аммонийных солей. Эту операцию повторяют 2—3 раза, затем прокалывают и взвешивают окись железа. При точной работе осадок окиси железа проверяют на содержание марганца колориметрическим путем.

Если фильтрат после отделения железа используется для осаждения марганца в виде фосфата, раствор сразу после фильтрации подкисляют, чтобы избежать окисления марганца и выпадения его в виде гидрата двуокиси.

2. ВЫДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

Марганец (в виде гидрата двуокиси) выделяют из слабоокислых растворов нитратов или сульфатов кипячением с персульфатом аммония. Количественное выделение марганца достигается при концентрации свободной кислоты 0,5—1 мл в 100 мл анализируемого раствора. Железо при этом частично осаждается вместе с марганцем. Если руда содержит кальций, отделение марганца лучше вести в азотнокислом растворе.

Ход анализа. Если анализируемый раствор является солянокислым, его переводят в азотнокислый 2—3-кратным выпариванием с азотной кислотой до получения влажной массы солей; к остатку прибавляют 0,5 мл конц. HNO_3 . Если же анализируемый раствор — азотнокислый или сернокислый, его нейтрализуют содой до помутнения, прибавляют несколько капель азотной кислоты до просветления раствора и дополнительно вводят избыток кислоты в 5—10 капель.

Полученный тем или иным путем раствор соли марганца доводят до объема 50—150 мл, прибавляют 10—15 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, нагревают до кипения и кипятят около 10 мин. Затем прибавляют еще 0,5—1,0 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и снова нагревают в течение 5 мин. Если при этом выделяется осадок, еще раз добавляют персульфат аммония и кипятят. По окончании выделения двуокиси марганца раствор охлаждают, фильтруют через плотный фильтр и промывают осадок холодной водой. Дальнейшая обработка осадка такая же, как при хлоратном методе.

Если фильтрат не используется для других целей, к нему добавляют еще 0,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 1—2 мл 1% раствора AgNO_3 и определяют марганец, оставшийся в фильтрате, колориметрическим путем. При правильной работе количество недоосажденного марганца в растворе не превышает 0,5 мг.

Фильтрат можно использовать для определения других компонентов и после колориметрического определения недоосажденного

марганца, для чего кипячением разрушают избыток персульфата аммония, а прибавлением разбавленной соляной кислоты осаждают серебро.

3. ВЫДЕЛЕНИЕ ДВУОКСИ МАРГАНЦА ИЗ АММИАЧНОГО РАСТВОРА

При действии на раствор соли двухвалентного марганца бромом и аммиаком марганец осаждается в виде черного гидрата двуокиси. Вместо брома в качестве окислителей могут быть применены персульфат аммония и перекись водорода. Если в анализируемом растворе присутствуют железо, алюминий и другие металлы группы полуторных окислов, они также осаждаются вместе с марганцем.

Окисление бромом. К кислому анализируемому раствору приливают бромную воду, пока раствор не приобретет цвета крепкого чая. Дают постоять 10—15 мин., затем добавляют избыток аммиака (раствор при этом обесцвечивается) и кипятят до коагуляции осадка гидроокисей и просветления раствора.

Окисление персульфатом аммония или перекисью водорода. Раствор обрабатывают аммиаком, добавляют 2—3 мл 3% раствора H_2O_2 или 5—10 мл 5% раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ и кипятят до коагуляции осадка. Раствор должен все время сохранять запах аммиака. Полноту осаждения марганца проверяют добавлением небольшой порции окислителя.

Если раствор содержит соли щелочноземельных металлов, осадок необходимо пересадить; при большом содержании кальция пересаживание следует производить дважды, применяя в качестве окислителя перекись водорода, а не персульфат аммония, так как образующиеся сульфаты способствуют соосаждению кальция. При высоком содержании марганца лучше сначала отделить марганец (или основную часть его) в кислом растворе персульфатным или хлоратным методом, так как осаждаемая в аммиачной среде гидратированная двуокись марганца удерживает часть двухвалентных металлов в виде манганитов.

Большое количество аммонийных солей мешает полноте выделения марганца. Если выделению марганца предшествует осаждение полуторных окислов, рекомендуется разрушить аммонийные соли нагреванием раствора с азотной или соляной кислотой. Выполнение этой операции описано на стр. 94.

4. ОТДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА ОТ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Отделение марганца от сопутствующих элементов начинают с осаждения железа и других элементов группы полуторных окислов. Наиболее полное разделение достигается осаждением полуторных окислов пиридином по методу Остроумова [21]. В большинстве случаев достаточно однократного соосаждения. Неприятный

запах реагента мешает применению этого метода при массовой работе. Выполнение разделения описано на стр. 420.

Осаждение полуторных окислов гидролизом их уксуснокислых или янтарнокислых солей описано на стр. 420. Отделение полуторных окислов от марганца проходит значительно легче, чем от кобальта.

Целесообразно первичное отделение полуторных окислов от основной массы марганца производить осаждением аммиаком (стр. 88). Раствор не должен содержать окислителей; если по ходу анализа добавлялась перекись водорода, ее нужно полностью разрушить кипячением. Осадок гидроокисей железа и алюминия необходимо пересадить (при высоком содержании марганца 2—3 раза), однако полного отделения марганца добиться все же трудно. Поэтому при значительных содержаниях марганца осаждение аммиаком следует применять только для отделения небольших количеств полуторных окислов или для предварительного разделения.

При точной работе осадок полуторных окислов следует испытывать на марганец колориметрическим способом.

V. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

1. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Определение марганца в виде пирофосфата

Марганец осаждают в виде фосфорнокислой соли состава Mn_2MnPO_4 , которую прокаливанием переводят в $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Осаждение производится из нейтрального раствора в присутствии избытка аммонийных солей. Раствор не должен содержать других металлов (кроме щелочных). Пирофосфат марганца растворим в кислотах.

Весовое определение марганца в виде пирофосфата является наиболее точным. Необходимость предварительного отделения сопутствующих элементов ограничивает применение этого метода лишь полными анализами и анализами повышенной точности.

Ход анализа. Обычно марганец предварительно выделяют в виде гидрата двуокиси или сульфида. Выделение марганца и его очистка от примеси железа см. стр. 354.

К солянокислому раствору, занимающему объем 100—200 мл, добавляют 5—10 г хлорида аммония (если он отсутствует в растворе), 10—20 мл 10% раствора двузамещенного фосфата аммония (натрия) и затем по каплям аммиак до появления осадка. Твор с осадком перемешивают, добавляют снова аммиак (до слабого запаха) и кипятят в течение 3—4 мин. до перехода хлопьевидного осадка в шелковистые кристаллические иглы. Затем смесь быстро охлаждают и для предупреждения возможного окисления марганца сразу же фильтруют. Осадок фосфата марганца

промывают холодным 2% раствором NH_4NO_3 , содержащим несколько капель аммиака. Фильтрат оставляют для проверки на полноту осаждения марганца.

Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно озоляют при невысокой температуре, затем прокаливают и взвешивают бледно-розовый осадок $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Переводный множитель на MnO — 0,4997, на Mn — 0,3871.

При точных анализах в найденное содержание марганца вносят поправку на марганец, обнаруженный в осадке железа, выделенном из осадка двуокиси марганца (стр. 355), и на марганец, определенный колориметрическим путем в фильтрате после осаждения фосфата марганца.

Определение марганца в виде Mn_2O_3

При невысоком содержании марганца можно прокалить и взвесить выделенный по ходу анализа осадок гидрата двуокиси. Если выделение производилось хлоратом калия, непосредственно прокаливать и взвешивать этот осадок нельзя, так как он всегда содержит адсорбированные щелочные металлы. В этом случае осадок растворяют в небольшом количестве азотной (или соляной) кислоты, содержащей перекись водорода, и осаждают двуокись марганца, обрабатывая раствор аммиаком с бромной водой.

Ход анализа. Фильтр с осадком озоляют во взвешенном фарфоровом тигле, прокаливают до постоянного веса при температуре $800-900^\circ$ и взвешивают Mn_2O_3 . Если железо предварительно не выделялось, осадок растворяют в кислоте или сплавляют с пероксидом калия и определяют железо весовым, объемным или колориметрическим (роданидным) методом. Найденное количество пересчитывают на Fe_2O_3 и вычитают из веса Mn_2O_3 .

Определение в виде Mn_2O_3 может применяться при содержании марганца не выше 2—3%, так как состав осадка не является вполне постоянным, — в зависимости от условий прокаливания он может содержать и другие окислы марганца.

Переводный множитель на MnO — 0,9301, на Mn — 0,7203.

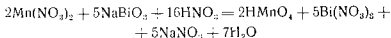
2. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Объемные методы определения марганца значительно превосходят весовые по скорости выполнения и часто не уступают им по точности.

Объемные методы основаны на реакции окисления двухвалентного марганца до семивалентного или четырехвалентного с последующим объемным определением его при помощи восстановителей. Большинство объемных методов не требует отделения марганца от сопутствующих элементов.

Висмутатный метод определения марганца

В основу этого метода положена реакция окисления марганца до семивалентного висмутатом натрия



Избыток висмутата натрия отфильтровывают. В фильтрате определяют марганцовую кислоту раствором соли закисного железа методом обратного титрования. По точности этот метод не уступает весовому и пригоден для определения как больших, так и малых количеств марганца.

Определению мешают кобальт, ванадий, хром и церий, которые также окисляются в этих условиях и далее титруются восстановителем. По А. М. Дымову [11] содержание хрома до 1—2% не мешает определению марганца; большие количества хрома приходится отделять. Если раствор содержит указанные элементы, рекомендуется предварительно выделять марганец в виде двуокиси.

Определению марганца мешают также восстановители, в том числе хлор-ион, перекись водорода и органические вещества. Чтобы быть уверенным в их полном разрушении, анализируемый раствор сначала окисляют до выпадения осадка гидрата двуокиси марганца; этот осадок растворяют в перекиси водорода или сернистой кислоте и удаляют избыток восстановителя кипячением.

Определение марганца висмутатным методом лучше всего проводить в азотнокислой или серноокислой среде. Концентрация азотной кислоты должна составлять 1:3 (или 1:5), а определяемое количество марганца не должно превышать 0,10 г. Количество прибавляемого висмутата берется из расчета 26 г на 1 г Mn.

Ход анализа. Плавеску, рассчитанную так, чтобы содержание марганца не превышало 0,1 г, разлагают соляной кислотой, затем добавляют 15—20 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до появления паров, чтобы удалить соляную кислоту. Если руда чисто марганцевая, с малым содержанием железа, можно растворять ее в 30—35 мл разбавленной HNO_3 (1:3), постепенно добавляя перекись водорода. В этом случае прибавлять серную кислоту не надо.

После полного разложения руды раствор разбавляют 30—50 мл воды (если применялось выпаривание с серной кислотой), отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его на фильтре азотной кислотой (1:3). Фильтрат и промывную жидкость сохраняют. Фильтр с остатком озоляют и обрабатывают при нагревании смесью серной и плавиковой кислот для удаления кремнезема. Затем выпаривают большую часть серной кислоты, остаток охлаждают, прибавляют 3—5 мл воды и присоединяют к основному фильтрату. К последнему приливают 30—40 мл HNO_3 (1:2), прибавляют 0,5 г NaBiO_3 и кипятят в течение 3—5 мин. Если при кипя-

чении исчезает фиолетовая окраска марганцовой кислоты и выпавшие окислы марганца растворяются, надо добавить висмутат натрия и снова прокипятить.

Выпавший осадок двуокиси марганца переводят в раствор, восстанавливая ее несколькими каплями сернистой кислоты или 2—3 каплями разбавленной (1%) перекиси водорода. Раствор кипятят для удаления избытка восстановителя, разбавляют до 150—200 мл и охлаждают до температуры не выше 15°; затем прибавляют 1—3 г NaBiO_3 и энергично взбалтывают в течение 1—3 мин. При этом марганец окисляется до марганцовой кислоты и раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

Для удаления избытка висмутата натрия раствор фильтруют через стеклянный тигель с фильтрующим дном и осадок промывают 3—5 раз холодной 3% HNO_3 . К фильтрату приливают отмеренный объем 0,1 н. раствора соли Мора и перемешивают, после чего избыток соли Мора оттитровывают 0,1 н. раствором KMnO_4 до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 0,5 мин.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\%_{\text{Mn}} = \frac{(V_1 K - V_2) T_{\text{Mn}}}{a} 100$$

где V_1 — объем раствора соли Мора, прилитого к испытуемому раствору, мл;

V_2 — объем 0,1 н. раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование избытка соли Мора, мл;

T_{Mn} — титр раствора перманганата калия по марганцу;

a — навеска, г;

K — соотношение между реагирующими объемами растворов перманганата калия и соли Мора

Это соотношение устанавливают следующим образом: в коническую колбу емкостью 250—300 мл приливают 30 мл HNO_3 (1:3), добавляют из бюретки 25 мл раствора соли Мора и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до появления бледнорозовой окраски.

Реактивы

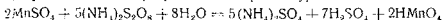
1. *Висмутат натрия*. 20 г NaOH расплавляют в никелевом или железном тигле и очень осторожно, небольшими порциями, всыпают в тигель 10 г BiONO_3 , тщательно высушенного при 110°. После полного растворения соли висмута в расплавленную массу осторожно добавляют небольшими порциями 2 г Na_2O_2 . Затем нагревают 3—5 мин., перемешивая расплавленную массу железным прутиком, и выливают тонким слоем на железный лист. Остывшую коричневую массу измельчают в железной ступке, затем кипятят с 150 мл воды и фильтруют через слой асбеста. Висмутат натрия промывают на фильтре горячей водой до полного удаления щелочи, после чего высушивают при 105° и тонко растирают.

2. *Перманганат калия* — 0,1 н. раствор. Титр устанавливают по стандартному образцу марганцовой руды в тех же условиях, что и при титровании пробы. Можно пользоваться раствором перманганата калия, нормальность которого установлена по оксалату 1 мл 0,1 н. KMnO_4 отвечает 0,0010986 г Mn .

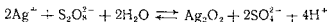
3. *Соль Мора* — 0,1 н. раствор 72 г х. ч. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л воды, содержащей 30 мл H_2SO_4 . Устанавливают соотношение реагирующих объемов раствора соли Мора и 0,1 н. раствора KMnO_4 , на основании чего вычисляют величину $K = \frac{\text{Объем 0,1 н. раствора } \text{KMnO}_4}{\text{Объем раствора соли Мора}}$.

Персульфатносеребряный метод определения марганца

Окисление двувалентного марганца персульфатом аммония в присутствии ионов серебра можно выразить уравнением



Непосредственным окислителем является непрочная двуокись серебра, образующаяся при взаимодействии ионов персульфата и серебра



В отсутствие ионов серебра марганец окисляется персульфатом до двуокиси.¹

Кинетика реакции окисления марганца до семивалентного изучалась рядом авторов. Детальное исследование ее в применении к анализу высокомарганцовистых сплавов опубликовано в 1938 г. Б. И. Денисовым [2].

Процесс окисления необходимо вести с такой скоростью, чтобы опасная зона образования трех- и четырехвалентного марганца была пройдена возможно скорее в условиях, при которых раскисление персульфата идет максимально быстро. Практически это достигается влиянием раствора соли двувалентного марганца, нагретого до 60°, в смесь растворов соли серебра и персульфата аммония, нагретую до той же температуры.

Марганцовая кислота оказывается наиболее устойчивой в 1—1,5 н. сернокислом растворе в присутствии ортофосфорной кислоты в качестве стабилизатора.

Окисление марганца можно проводить как в азотнокислых, так и в сернокислых растворах; при высоком содержании марганца лучше применять сернокислые растворы.

Элементы, мешающие определению марганца, те же, что и при пермутатном методе.

Персульфатносеребряный метод применим для анализа руд с малым и большим содержанием марганца, достаточно точен и по скорости выполнения удобен для массовых анализов. Ниже рассматриваются следующие варианты этого метода: 1) ход анализа для руд с высоким содержанием марганца, 2) ход анализа для железисто-марганцовых руд (оба варианта с конечным восстановлением марганцовой кислоты солью закислого железа), 3) ход анализа с восстановлением марганцовой кислоты пероксидом водорода, 4) ход анализа с восстановлением марганцовой кислоты арсенитом натрия.

Ход анализа для руд с высоким содержанием марганца. При анализе руд с высоким содержанием марганца берут повышенные количества фосфорной кислоты и нитрата серебра.

¹ О возможности замены солей серебра кобальтовым катализатором см. стр. 369.

Навеску марганцевой руды 0,1—0,2 г разлагают 10 мл H_2SO_4 (1:1) с добавлением 1—1,5 мл 3% раствора H_2O_2 . Если руда плохо разлагается, разложение навески ведут 10—15 мл конц. HCl . В этом случае после разложения породы добавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. Если руда полностью не разлагается, нерастворимый остаток отфильтровывают, озоляют и обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот или сплавляют с содой; сплав растворяют в серной кислоте. Полученный тем или иным путем сернокислый раствор присоединяют к основному.

К сернокислому раствору, содержащему 5—8 мл конц. H_2SO_4 , прибавляют 5 мл H_3PO_4 (уд. вес 1,7),¹ разбавляют водой до 200 мл и нагревают до 60—70°. Одновременно в коническую колбу емкостью 1 л помещают 5 мл 2% раствора AgNO_3 , добавляют 30 мл H_2SO_4 (1:1) и 5 мл H_3PO_4 . Разбавляют раствор до 200 мл и нагревают приблизительно до 60°. Затем в колбу с раствором серебра добавляют 3—5 г сухого $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и далее вводят небольшими порциями нагретый анализируемый раствор.

После вливания каждой порции содержимое колбы взбалтывают и ждут, пока раствор из красноватого не станет чисто фиолетовым. Полученный раствор кипятят (не доводя до сильного кипения) в течение 10—12 мин. для разрушения избытка персульфата аммония, охлаждают под краном и титруют 0,1—0,2 н. раствором соли Мора до бледнорозовой окраски. Затем прибавляют 5 капель раствора фенилантраниловой кислоты и продолжают титрование до перехода фиолетовой окраски в светлозеленую.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mn} = \frac{VT_{\text{Mn}} 100}{a}$$

где V — объем раствора соли Мора, израсходованного на титрование марганцевой кислоты, мл;

T_{Mn} — титр раствора соли Мора по марганцу;

a — навеска, г.

Титр раствора соли Мора устанавливают по перманганату калия. Берут 40 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 , добавляют 5 мл H_2SO_4 (1:1) и 5 мл H_3PO_4 и титруют раствором соли Мора до бледнорозовой окраски. Затем прибавляют 5 капель раствора фенилантраниловой кислоты и продолжают титрование до перехода розовой окраски в светлозеленую. Определение повторяют 2—3 раза и берут среднее из них.

При отсутствии фенилантраниловой кислоты можно прибавить избыток соли Мора и оттитровать его перманганатом калия (стр. 360). Дифениламин как индикатор при высоком содержании марганца не обеспечивает достаточно надежных результатов.

Ход анализа для железисто-марганцевых руд. К подготовленному сернокислому раствору, содержащему 5—10 мл конц. H_2SO_4

¹ Фосфорную кислоту можно заменить раствором фосфата аммония (стр. 363).

в 100 мл раствора, прибавляют 5—10 мл H_3PO_4 (уд. вес 1,7), 2—3 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) и 1—3 мл 3% раствора AgNO_3 . Раствор, окрашенный в фиолетовый цвет, слабо кипятят в течение 10—12 мин. для удаления избытка персульфата аммония и быстро охлаждают. Если раствор принимает слабозимую окраску, марганец определяют колориметрическим путем (стр. 367); если содержание марганца велико и раствор принимает интенсивную фиолетовую окраску, его титруют раствором соли Мора, как описано выше.

Титрование можно проводить с дифениламином в качестве индикатора. В этом случае титруют раствором соли Мора до тех пор, пока окраска не станет слабозимой, затем прибавляют 2—3 капли 1% раствора дифениламина, причем раствор принимает фиолетовую окраску; дотитровывают, прибавляя по каплям раствор соли Мора до перехода окраски в светлозеленую. Индикатор разрушается марганцевой кислотой, — поэтому его нельзя прибавлять в начале титрования; под конец титрования, когда раствор содержит двувалентный марганец и незначительное количество семивалентного, индикатор можно прибавлять без опасений. Обратное титрование избытка соли Мора перманганатом калия см. стр. 360.

Восстановление марганцевой кислоты титрованным раствором перекиси водорода [36]. Анализируемый сернистый раствор, содержащий 2—3 мл свободной кислоты, разбавляют водой до 80 мл,¹ прибавляют 7 мл H_3PO_4 , 5 мл 2% раствора AgNO_3 и 20—30 мл свежеприготовленного 30% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Раствор избалтывают, нагревают до кипения и поддерживают слабое кипение до прекращения выделения пузырьков кислорода. Затем раствор быстро охлаждают, прибавляют 30 мл H_2SO_4 (1:2) и сейчас же титруют раствором перекиси водорода (без индикатора) до исчезновения розовой окраски.

Для приготовления титрованного раствора перекиси водорода в литровую колбу вливают 500 мл воды и 100 мл H_2SO_4 (1:1). В сильно охлажденный раствор вводят небольшими порциями 40 г Na_2O_2 , каждую новую порцию перекиси вводят после растворения предыдущей и охлаждения раствора. Затем раствор разбавляют до 5 л дистиллированной водой. Его следует хранить в склянке из темного стекла, титр раствора устойчив в течение 2—3 дней.

Для установки титра раствора отмеривают из бюретки 25 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 , прибавляют 30 мл H_2SO_4 (1:2) и титруют раствором перекиси водорода до исчезновения розовой окраски. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 отвечает 0,001099 г Мл.

Восстановление марганцевой кислоты титрованным раствором арсенита натрия. Окисление арсенита натрия марганцевой кислотой не протекает в соответствии с теоретическим уравнением. Вместе с двувалентным марганцем в растворе остаются ионы трех- и четырехвалентного, вследствие чего раствор бывает окрашен в зеленоватый цвет, затрудняющий установление конечной точки титрова-

¹ При отсутствии фосфорной кислоты применяют раствор соли: 120 г $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ растворяют в смеси 200 мл воды и 50 мл конц. H_2SO_4 . 10 мл этого раствора заменяют 0,5 мл H_3PO_4 . При замене фосфорной кислоты этим раствором анализируемый раствор разбавляют до 50 мл.

ния [11] Этот метод менее точен, чем титрование раствором соли Мора; применяют его главным образом при анализе руд железа и цветных металлов, где содержание марганца редко превышает 1—2%. Преимуществом метода является его скорость, так как нет необходимости удалять избыток персульфата, что особенно важно при массовых анализах. Кроме того, присутствие 1—2% Cr не мешает определению; большие количества хрома приходится отделять.

Титрование марганцовой кислоты арсенитом натрия можно производить как в азотнокислых, так и в сернокислых растворах.

Навеску руды разлагают обычным способом. При значительном содержании железа разложение лучше проводить соляной кислотой с последующим выпариванием с азотной или серной кислотой. К подготовленному раствору добавляют фосфорную кислоту, нитрат серебра и персульфат аммония, нагревают почти до кипения в течение 3—5 мин., быстро охлаждают и сейчас же титруют раствором арсенита натрия до полного обесцвечивания.

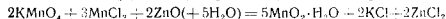
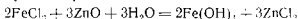
Титр раствора арсенита натрия устанавливают по перманганату калия: отмеряют 10—15 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 , прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1), разбавляют водой до 100 мл и титруют раствором арсенита натрия до исчезновения розовой окраски. Берут средний результат из 3—4 определений. Если раствор арсенита натрия применяют для титрования марганцовой кислоты после окисления висмутатом натрия, то и титр раствора устанавливают в условиях висмутатного метода.

Приготовление титрованного раствора арсенита натрия [11]

К раствору 5,1—5,2 г карбоната натрия в 100 мл воды прибавляют 1,6875 г As_2O_3 и нагревают до кипения. После полного растворения трехокиси мышьяка раствор переделяют в склянку, тщательно перемешивают и закрывают склянку резиновой пробкой с двумя отверстиями: в одно из них вставлена сифонная трубка, соединенная с бюреткой, в другое — хлоркальциевая трубка со стеклянной ватой для защиты от пыли.

Окисление двувалентного марганца перманганатом калия в нейтральном растворе

Двувалентный марганец окисляют до четырехвалентного титрованным раствором перманганата калия в нейтральном растворе; освобождающаяся при реакции кислота связывается окисью цинка. Присутствующие в анализируемом растворе ионы железа и хрома осаждаются окисью цинка в виде гидроокисей. Процессы осаждения трехвалентных металлов и окисления марганца могут быть выражены следующими реакциями:



Конец реакции определяют по появлению фиолетовой окраски раствора над осадком.

При недостатке окиси цинка в процессе титрования двувалентного марганца раствором перманганата калия выделяется свободная кислота; дальнейшее окисление марганца прекращается и раствор принимает розовую окраску раньше, чем весь марганец будет окислен.

Для перевода марганца в двухвалентную форму разложение руды должно производиться соляной кислотой. При отсутствии в руде высших окислов марганца (например при анализе карбонатов железа и марганца) разложение соляной кислотой не обеспечивает перехода железа в трехвалентную форму. В этих случаях рекомендуется разложение навески производить соляной кислотой с добавлением хлората калия. В случае анализа пиролюзита и других окисленных руд в этом нет необходимости, так как при растворении их в соляной кислоте выделяется хлор, окисляющий железо. Избыток свободного хлора должен быть удален нагреванием или выпариванием раствора.

Определению марганца мешают никель, кобальт и ванадий.

Метод окисления двухвалентного марганца перманганатом калия в нейтральном растворе является быстрым техническим методом, пригодным для анализа марганцевых и железисто-марганцевых руд.

Ход анализа. Навеску руды 1—3 г обрабатывают в стакане или конической колбе 20—30 мл конц. HCl и нагревают до полного разложения. При анализе железных руд иногда приходится добавлять несколько капель плавиковой кислоты. По окончании разложения раствор разбавляют равным объемом горячей воды, добавляют 0,1—0,2 г KClO₃ для окисления железа и органических веществ; если руда содержит окислы трех- и четырехвалентного марганца, эта операция опускается. Затем добавляют 70—80 мл горячей воды и кипятят раствор до полного удаления хлора (проба подкрахмальной бумажкой). Раствор охлаждают и, не фильтруя, переводят в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Затем сухой пипеткой отбирают в конические колбы емкостью 750 мл aliquотные порции раствора по 100 или 50 мл.

Растворы в колбах нейтрализуют содой до слабокислой реакции и прибавляют взмученную в воде окись цинка (цинковое молоко) до тех пор, пока после взбалтывания жидкости на дне колбы не останется белый кружок диаметром 2—3 см. Растворы разбавляют до 400—500 мл и нагревают до кипения, следя за тем, чтобы на дне колбы оставался избыток окиси цинка; в случае отсутствия осадка добавляют еще окись цинка и нагревают. Большого избытка окиси цинка следует избегать.

Горячий раствор (80—90°) титруют раствором перманганата калия, приливая его порциями по 0,5—0,8 мл; после прибавления перманганата раствор тщательно перемешивают и ставят колбу на специальную подставку или же держат ее рукой в наклонном положении и наблюдают за цветом раствора над осадком. Если раствор не окрашен, снова прибавляют перманганат калия и продолжают так до тех пор, пока раствор над осадком не окрасится в розовый цвет. Обычно первую пробу перетитровывают; результаты этой пробы могут служить лишь ориентировочными. Следующая порция оттитровывается уже точно: после осаждения полуторных окислов

окисью цинка к пробе сразу приливают раствор перманганата калия в количестве на 1,5—2 мл меньше, чем пошло на ориентировочное титрование первой порции раствора. Раствор сильно взбалтывают и дотитровывают, прибавляя по 0,1 мл раствора перманганата калия. Раствор должен быть все время горячим. На дне колбы под осадком гидроокисей должен оставаться белый осадок окиси цинка.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mn} = \frac{VT_{\text{Mn}} A 100}{B \cdot a}$$

где V — объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование, мл;

T_{Mn} — титр раствора перманганата калия по марганцу;

A — объем всего раствора в мерной колбе, мл;

B — объем аликвотной порции раствора, взятой для титрования, мл;

a — навеска, г.

Титр раствора перманганата калия устанавливают титрованием навески стандартного образца марганцевой руды.

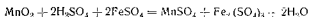
Определение марганца в осадке двуокиси

Объемное определение марганца в предварительно выделенном осадке его двуокиси целесообразно применять в присутствии мешающих элементов и при полных анализах.

Отфильтрованный и промытый осадок двуокиси марганца, предварительно выделенный из анализируемого раствора одним из приведенных выше методов, помещают вместе с фильтром обратно в стакан или колбу, в которых производилось осаждение двуокиси. К осадку приливают точно отмеренный объем (30—40 мл) раствора сульфата закисного железа, подкисляют серной кислотой и взбалтывают до растворения осадка. После полного растворения осадка раствор разбавляют водой и титруют избыток соли закисного железа раствором перманганата калия.

Одновременно с титрованием пробы ставят холостой опыт с теми же количествами реактивов и таким же фильтром. Разность между объемами раствора перманганата калия, затраченными на холостой опыт и на титрование избытка сульфата закисного железа, дает количество перманганата калия, эквивалентное количеству марганца, содержащемуся в осадке двуокиси.

MnO_2 реагирует с FeSO_4 по уравнению



Грамм-эквивалент марганца в этой реакции равен половине его атомного веса ($\frac{51,93}{2}$). Таким образом, 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 отвечает $\frac{27,47}{1000 \cdot 10} = 0,002747$ г Mn .

3. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Колориметрические методы определения марганца основаны на окислении марганца в кислом растворе и последующем измерении интенсивности окраски марганцовой кислоты.

Чувствительность метода — 0,008 мг Мп в 50 мл раствора [2]. Точное подчинение закону Бера наблюдается при концентрациях марганца, не превышающих 150 мг/л [28].

Для колориметрического определения марганца обычно пользуются отдельной навеской или аликвотной частью раствора, подготовленного к анализу.

Определение производится в азотно- или сернико-кислых растворах. Определению мешают восстановители, в том числе хлор-ион, и органические вещества. Солянокислые растворы переводят выпариванием с соответствующей кислотой в азотно- или сернико-кислые. Органические вещества разрушают предварительным нагреванием раствора с азотной или серной кислотами. Надо обращать внимание на полное удаление перекиси водорода, если она вводилась в раствор по ходу анализа. Бораты и фториды не мешают определению.

Ионы, имеющие собственную окраску и окисляющиеся в условиях определения марганца до высшей валентности (особенно хром, церий, ванадий), искажают окраску марганцовой кислоты. Влияние их может быть устранено добавлением солей этих элементов к раствору для сравнения. Влияние окраски ионов хрома и церия мало сказывается, если пользоваться светофильтром, имеющим максимум пропускания в интервале 510—550 *мк*. Окраска ионов железа уничтожается добавлением фосфорной кислоты.

Для окисления марганца до семивалентного чаще всего применяют персульфат аммония в присутствии нитрата серебра или соли кобальта, играющих роль катализаторов. Наиболее надежные результаты получаются при окислении дивалентного марганца периодатами. При окислении персульфатом аммония особенно при недостаточной кислотности и относительно высоких содержаниях марганца, наблюдаются иногда буроватые или винно-красные тона, искажающие окраску марганцовой кислоты. Их появление объясняется образованием труднорастворимых соединений четырехвалентного марганца. Чтобы избежать этих явлений, применяют следующие способы:

1) прибавление фосфорной кислоты (или фосфорнокислых солей) и азотной или серной кислот, что способствует образованию устойчивой окраски раствора марганцовой кислоты;

2) добавление к раствору, имеющему буроватый или красный оттенок, нескольких крупинок муравьинокислого натрия, восстанавливающего соединения четырехвалентного марганца. Имеющийся в растворе избыток персульфата аммония сейчас же окисляет дивалентный марганец до семивалентного. Разумеется, муравьинокислую соль надо прибавлять в небольшом количестве, чтобы не восстановить марганцовую кислоту.

Измерение окраски производится с помощью фотометра ФМ или фотоколориметра (светофильтр с областью пропускания 500—550 $m\mu$), а также методом колориметрического титрования. Метод стандартных серий при окислении персульфатом мало пригоден из-за недостаточной устойчивости окраски.¹ В качестве стандартного раствора обычно применяют раствор перманганата калия.

Подготовка раствора

Карбонатные породы растворяют в азотной кислоте; силикаты разлагают сплавлением с содой или обработкой плавиковой и серной кислотами. Если для определения марганца используется раствор, получаемый по ходу анализа, то при наличии соляной кислоты ее удаляют выпариванием с азотной или серной кислотами. Если порода или руда содержат органические вещества и при разложении получают окрашенные растворы, их обесцвечивают нагреванием с азотной кислотой или кипячением с персульфатом аммония; если при этом образуется окрашенный осадок, добавляют сернистую кислоту или перекись водорода. Избыток восстановителя в растворе удаляют кипячением.

Окисление марганца персульфатно-серебряным методом

К полученному тем или иным путем раствору добавляют столько азотной кислоты, чтобы ее концентрация была не ниже 3%. При значительном содержании железа и марганца добавляют 1—1,5 мл H_3PO_4 , затем 1—5 мл 1% раствора $AgNO_3$, нагревают раствор до 50—60° и вводят 0,5—1 г сухого $(NH_4)_2S_2O_8$. Раствор нагревают, пока окраска не перестанет усиливаться, добавляют еще 0,1—0,2 г $(NH_4)_2S_2O_8$ и быстро охлаждают. Если раствор принимает красноватый или буроватый цвет, добавляют фосфорную кислоту, избыток азотной или крупинку муравьинокислого аммония (стр. 367).

Колориметрическое титрование. Стакан с испытуемым раствором помещают на лист белой бумаги. В другой такой же стакан наливают равный объем подкисленной воды. Если анализируемый раствор окрашен соединениями меди, ванадия, церия или хрома, добавляют в стакан с водой соединения этих элементов до одинаковой окраски. Окраска солей церия хорошо имитируется раствором бихромата. Для сравнения приливают из бюретки 0,1 или 0,05 н. раствор $KMnO_4$ до совпадения окраски с анализируемым раствором.

Если окраска определяемого раствора слишком интенсивна, разбавляют оба раствора или помещают окрашенный раствор пробы в мерную колбу, доводят до метки водой, перемешивают и берут для анализа аликвотную часть.

¹ Лаборатория ВИС рекомендует применять шкалу стандартных растворов марганца, окисленного перподатным методом. Такая шкала очень устойчива.

При сравнении окраски в колориметре раствор перманганата калия разбавляют непосредственно перед определением, так как разбавленные растворы малоустойчивы.

Фотоколориметрическое определение. При фотоколориметрическом определении пользуются зеленым светофильтром. В качестве стандартного раствора для построения калибровочной кривой применяют титрованный раствор перманганата калия, отмеренный объем которого восстанавливают сернистой кислотой и кипятят до удаления избытка восстановителя. После этого марганец вновь окисляют до семивалентного тем же методом, который применялся при анализе проб.

Окисление марганца персульфатнокобальтовым методом

В 1953 г. В. И. Кузнецовым и Л. М. Будановой [4] было предложено заменить дефицитные соли серебра кобальтовым катализатором. Для устранения розовой окраски кобальт-иона удобен смешанный кобальтово-никелевый или кобальтово-медный катализатор. Метод, предложенный авторами для объемного определения марганца в сталях, с небольшими изменениями применен лабораторией ВСЕГЕИ для колориметрического определения марганца в природном сырье.¹

Ход анализа. К подготовленному, как описано выше, раствору прибавляют такое количество азотной или серной кислоты, чтобы ее содержание не превышало 3 мл в 100 мл раствора; большой избыток кислоты мешает окислению. Для ускорения окисления полезно добавить фосфорную кислоту или ее соль (при невысоком содержании марганца и не слишком больших количествах железа ее можно не вводить).

К раствору приливают 10 мл раствора катализатора и нагревают его до кипения; затем прибавляют 4—5 мл 25% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (или равное количество сухой соли) и нагревают еще несколько минут, после чего раствор охлаждают и колориметрируют.

Определение можно проводить в азотнокислом или сернокислом растворе; азотнокислый раствор удобнее при высоких содержаниях кальция.

Приготовление растворов катализаторов

Кобальтово-медный катализатор. 0,5 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 2 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл воды.

Кобальтово-никелевый катализатор. 0,5 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 1,5 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл воды.

Окисление марганца периодатом

При окислении солями иодной кислоты растворы марганцевой кислоты относительно устойчивы. Необходимо присутствие фосфор-

¹ Работа выполнена Е. А. Исаевой.

ной кислоты для связывания железа, так как периодат железа трудно растворим; фосфорная кислота, кроме того, предотвращает возможность осаждения периодата или иодата марганца.

Ход анализа. К подготовленному, как описано выше, раствору объемом около 50 мл прибавляют 3 мл конц. H_2SO_4 , 2—5 мл 85% H_3PO_4 (в зависимости от содержания железа) и 0,3—0,5 г KJO_4 или NaJO_4 . Раствор нагревают до кипения и выдерживают при температуре, близкой к кипению, около 5 мин.; затем охлаждают и разбавляют водой, если окраска слишком интенсивна. Измерение окраски производится так же, как при персульфатно-серебряном методе.

1 мл 0,1 н. KMnO_4 соответствует 0,00142 г MnO или 0,001099 г Mn .

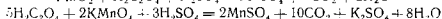
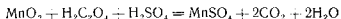
VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО КИСЛОРОДА

Под активным кислородом понимают содержание кислорода в соединениях марганца, превышающее количество, отвечающее оксиду MnO , иначе говоря окисляющую способность оксидов марганца. Количество активного кислорода условно пересчитывают на двуокись марганца. В присутствии восстановителей (закисного железа, органических веществ и др.) результаты определения активного кислорода оказываются преуменьшенными.

Методы определения активного кислорода не отличаются особой точностью и дают лишь приближенные результаты. Наибольшее распространение имеют методы восстановления высших оксидов марганца в кислой среде щавелевой кислотой и солью закисного железа.

1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Руду растворяют в щавелевой кислоте; активный кислород окисляет эквивалентное количество щавелевой кислоты, а избыток ее, не вошедший в реакцию, оттитровывают раствором перманганата калия



Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной руды 0,25—0,5 г помещают в коническую колбу емкостью 250—300 мл, смачивают 2—3 мл воды, прибавляют 25—30 мл H_2SO_4 (1:4) и приливают из бюретки 40 мл 0,2 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.¹ Колбу с раствором нагревают, не доводя до кипения, до полного исчезновения темных частиц руды. Одновременно ставят холостой опыт с теми же количествами серной и щавелевой кислот. Кипятить раствор нельзя,

¹ При употреблении оксалата натрия увеличивают объем добавляемой серной кислоты.

так как при этом возможно частичное разложение щавелевой кислоты.

По окончании разложения раствор разбавляют до 120—150 мл горячей водой и оттитровывают избыток щавелевой кислоты 0,1 н. раствором KMnO_4 . Если при титровании окраска появляется от первой капли — определение повторяют с меньшей навеской. Титрование начинают при температуре 70—80°; к концу титрования температура должна быть не ниже 60°.

Разность между объемами раствора перманганата калия, затраченными на холостой опыт и титрование кислоты, не вошедшей в реакцию, дает количество перманганата калия, эквивалентное щавелевой кислоте, вошедшей в реакцию.

Содержание двуокиси марганца вычисляют по формуле

$$\% \text{ MnO}_2 = \frac{(V_1 - V_2) T_{\text{MnO}_2} 100}{a}$$

где V_1 — объем раствора перманганата калия, пошедшего на проведение холостого опыта, мл;

V_2 — объем того же раствора, пошедшего на титрование оставшейся щавелевой кислоты, мл;

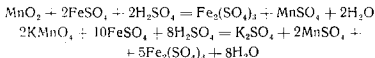
T_{MnO_2} — титр раствора перманганата калия по двуокиси марганца; 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 отвечает 0,004347 г MnO_2 или 0,0008 г O_2 (если результаты выражены в процентах активного кислорода);

a — навеска, г.

Для приготовления 0,2 н. раствора щавелевой кислоты (оксалата натрия) растворяют 12,6 г щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или 13,4 г оксалата натрия в 1 л воды.

2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЛЮ ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

Руду обрабатывают сернокислым раствором соли закисного железа. Соединения трех- и четырехвалентного марганца восстанавливаются до двухвалентного, окисляя эквивалентное количество закисного железа. Избыток закисного железа оттитровывают перманганатом калия



Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной руды 0,3—0,5 г помещают в коническую колбу емкостью 300—400 мл, снабженную пробкой с двумя трубками: подводящей (доходит почти до дна колбы) и отводящей газ. Смочив навеску 1—2 мл воды, вытесняют воздух из колбы током углекислого газа. Затем, не прекращая тока углекислого газа, вливают из бюретки 30—50 мл раствора соли закисного железа и нагревают на водяной бане или при слабом кипячении до полного исчезновения темных частиц руды. По окончании разложения навески колбу с раствором быстро охлаждают, доба-

вливают 100—150 мл холодной прокипяченной воды и оттитровывают избыток соли закисного железа 0,1 н. раствором KMnO_4 (до розовой окраски). Если раствор сильно окрашен солями железа, добавляют 1—2 мл H_3PO_4 .

Метод восстановления солью закисного железа является более точным, чем метод с применением наивесовой кислоты; однако необходимость проведения разложения в токе углекислого газа делает его менее удобным для массовых анализов.

Соотношение между растворами перманганата калия и сульфата закисного железа устанавливают следующим образом. 10 мл раствора соли железа разбавляют 100 мл воды, добавляют фосфорную кислоту (если она вводится при анализе пробы) и оттитровывают раствором перманганата калия. Число миллилитров перманганата калия, деленное на 10 (изятый объем раствора соли железа) дает искомый коэффициент K .

Вычисление содержания двуокиси марганца (или активного кислорода) производят по формуле

$$x = \frac{(V_1 K - V_2) T}{a}$$

где V_1 — объем раствора соли железа, мл,

K — соотношение между реагирующими объемами растворов перманганата калия и сульфата закисного железа;

V_2 — объем раствора перманганата калия, пошедшего на обратное титрование;

T — титр раствора перманганата калия по двуокиси марганца или кислороду; 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 отвечает 0,004347 г MnO_2 или 0,0008 г O_2 ;

a — навеска, г.

Приготовление раствора соли закисного железа

К 50 мл дистиллированной воды приливают при помешивании 20 мл конц. H_2SO_4 . Не охлаждая, прибавляют 50 г кристаллического сульфата закисного железа или 70 г соли Мора. После растворения объем доводят до 1 л.

VII. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ МАРГАНЦОВЫХ РУД

При полном анализе марганцевых руд приходится отступать от систематического хода анализа, применяемого для железных руд и силикатов. Марганец нужно отделять от сопутствующих элементов; кроме того, ход анализа меняется в присутствии некоторых элементов (бария, кобальта), нередко встречающихся в марганцевых рудах.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

Кремневая кислота может быть выделена при разложении руды соляной или серной кислотой. Выпаривание с соляной кислотой является наиболее универсальным методом. Хотя серная кислота дает более полное выделение кремневой кислоты, применение ее ограничено: она непригодна при высоком содержании кальция; кроме того, наличие сульфатов в растворе нежелательно при определении некоторых элементов, например фосфора. Выделение крем-

соевой кислоты с помощью желатинизации нельзя применять, если фильтрат используется для определения фосфора и ускоренного определения кальция.

При анализе руды, состав которой неизвестен аналитику, следует предварительно выполнить качественный анализ, в частности пробу на барий, так как в зависимости от его наличия или отсутствия меняется ход определения кремневой кислоты.

Качественная проба на барий производится следующим образом. Небольшое количество руды разлагают соляной кислотой, добавляя несколько капель серной кислоты (1 : 1), разбавляют несколькими миллилитрами воды и отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтр с осадком озоляют, остаток сплавляют с небольшим количеством соды и сплав выщелачивают горячей водой. Вытяжку отфильтровывают и промывают остаток разбавленным раствором соды. Остаток растворяют в соляной кислоте и из раствора осаждают барий серной кислотой.

Определение кремнезема в отсутствие бария

Если руда содержит карбонаты, навеску около 1 г разлагают на холоду разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, прибавляемой небольшими порциями через носик чашки, закрытой часовым стеклом; в отсутствие карбонатов навеску разлагают 10—15 мл конц. HCl при нагревании. По окончании разложения раствор выпаривают досуха и подсушивают до исчезновения запаха соляной кислоты. К остатку приливают 3—5 мл конц. HCl, дают постоять 2—3 мин., затем разбавляют горячей водой и перемешивают. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 250 мл.

Если остаток невелик и не содержит частиц неразложившейся руды, его можно взвесить, обработать 3—5 мл HF и 1—2 мл HNO₃, выпарить, еще раз обработать азотной кислотой, выпарить, прокалить и взвесить. Разность двух взвешиваний дает содержание двуокиси кремния.

Если остаток значителен или окрашен, его сплавляют с содой, сплав растворяют в соляной кислоте и выделяют кремниевую кислоту выпариванием (стр. 320). При значительном содержании двуокиси кремния или при анализах повышенной точности прокаленный и взвешенный осадок обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот, выпаривают и прокалывают. Разность в весе дает содержание двуокиси кремния.

Остаток в тигле сплавляют с содой и растворяют сплав в кислоте. Все фильтраты после сплавления присоединяют к основному раствору в мерной колбе и разбавляют водой до метки.

При содержании двуокиси кремния свыше 10% и при анализах повышенной точности фильтрат после ее выделения выпаривают еще раз (стр. 81).

Разложение серной кислотой описано на стр. 319; при разложении добавляют 5—10 мл 3% раствора H_2O_2 .

Для дальнейшего анализа обычно наиболее выгоден азотнокислый раствор; однако при разложении азотной кислотой (с перекисью водорода) выделение кремневой кислоты проходит хуже, чем при разложении серной или соляной кислотами.

Определение кремнезема в присутствии бария

Навеску руды 1 г помещают в стакан и при нагревании растворяют в 10—15 мл конц. HCl . Затем прибавляют 7—10 мл разбавленной (1:1) H_2SO_4 и выпаривают до появления паров серной кислоты, которым дают выделяться в течение 5 мин. По охлаждении осторожно прибавляют небольшое количество воды и 5 мл конц. HCl , разбавляют водой до 50 мл и нагревают до растворения солей. Раствор отфильтровывают через плотный фильтр. Осадок на фильтре промывают горячей разбавленной соляной кислотой (1:10) и горячей водой.

Фильтрат сохраняют для определения других компонентов, а фильтр с осадком, состоящим из неразложившихся силикатов, кремневой кислоты и сульфата бария, переносят в платиновый тигель, изоляют и сплавляют с 2—3 г Na_2CO_3 . Сплав заливают 100—150 мл воды и нагревают до полного распада. Нерастворимый остаток I, содержащий весь барий в виде карбоната и часть кремневой кислоты, отфильтровывают и промывают горячим 2—3% раствором Na_2CO_3 .

Платиновый тигель ополаскивают разбавленной соляной кислотой, а затем водой; полученный раствор сохраняют.

Фильтрат переносят в фарфоровую чашку, подкисляют соляной кислотой и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой, разбавляют горячей водой и отфильтровывают кремневую кислоту обычным способом. Фильтрат I сохраняют. Фильтр с кремневой кислотой помещают в платиновый тигель и сохраняют.

Остаток I на фильтре (карбонат бария и часть кремневой кислоты) смывают в чашку горячей водой, промывают фильтр горячей разбавленной соляной кислотой и затем горячей водой. Фильтраты собирают в чашку, приливают туда же раствор, полученный при обмывании тигля, подкисляют соляной кислотой, приливают еще 2—3 мл кислоты и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают соляной кислотой, разбавляют водой и отфильтровывают кремневую кислоту через фильтр, с которого был смыт осадок. Фильтрат II, содержащий барий, сохраняют.

Оба фильтра с осадками кремневой кислоты прокаливают вместе в платиновом тигле до постоянного веса, затем обрабатывают остаток плавиковой и серной кислотами и взвешивают. Разница в весе дает содержание двуокиси кремния. Остаток в тигле сплавляют с

содой и сплав выщелачивают водой. Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают и промывают 1—2% раствором Na_2CO_3 . Фильтрат III присоединяют к фильтрату I; остаток растворяют в соляной кислоте и раствор присоединяют к фильтрату II, содержащему барий.

Для определения бария в соединенных растворах (фильтрат II) избыток кислоты связывают аммиаком или содой до концентрации 0,5—1% HCl , нагревают до кипения и осаждают барий разбавленной серной кислотой. По отстаивании (через ночь) осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и озолотят в фарфоровом тигле (сильно прокалывать не надо). Фильтрат может содержать алюминий; его присоединяют к основному фильтрату I. Все фильтраты соединяют в мерной колбе и разбавляют водой до метки.

Из аликвотных частей полученного тем или иным путем раствора определяют марганец, сумму полуторных окислов, кальций, магний, фосфор, железо. Кальций может быть определен из аликвотной части фильтрата без отделения сопутствующих элементов.

Определение активного кислорода, воды, двуокиси углерода, часто также и марганца производят из отдельных навесок.

2. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА, ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ, КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

При анализе руд с высоким содержанием марганца и руд, содержащих большие количества щелочноземельных металлов, лучше всего начать анализ с выделения марганца хлоратным или персульфатным методом из кислого раствора. Дальнейший анализ ведется как обычный силикатный. Если содержание марганца не слишком велико (а также при значительном содержании железа), его выделяют вместе с полуторными окислами двукратным осаждением аммиаком с окислителями — бромной водой, персульфатом аммония или перекисью водорода. Если содержание марганца велико, лучше сначала осадить его персульфатом аммония в кислом растворе¹ (стр. 385), затем добавить к фильтрату избыток аммиака. Осадки можно соединить.

Метод выделения марганца с полуторными окислами не рационален, если руда содержит кобальт или никель, так как эти элементы будут распределяться между раствором и осадком. В этих случаях лучше либо провести выделение полуторных окислов пиридином или гидролизом их уксуснокислых солей и далее разделять сероводородом кобальт и марганец, либо сначала выделить марганец хлоратным методом. Анализ кобальтово-марганцовых минералов описан на стр. 434.

¹ В этом случае осаждение можно вести и из солянокислого раствора, так как количественное выделение марганца не требуется.

Схемы анализа

Анализ производится из 100 мл раствора, что отвечает навеске 0,4 г. Если выделение марганца производят хлоратным или персульфатным методом в кислом растворе, его предварительно переводят в азотнокислый. Из осадка двуокиси марганца выделяют железо и определяют марганец весовым методом в виде пирофосфата. Марганец можно определять и объемным методом; в этом случае железо из осадка двуокиси марганца не выделяют. Содержание железа определяют из другой аликвотной части раствора; в данной порции определяют железо в осадке полуторных окислов, чтобы рассчитать содержание алюминия по разности. В фильтрате от марганца устанавливают сумму полуторных окислов, кальций и магний (стр. 88), если проба не содержит кобальта. В присутствии кобальта полуторные окислы выделяют гидролизом их уксуснокислых (яктарнокислых) солей или пиридином, затем выделяют кобальт сульфидом аммония, а в фильтрате определяют кальций и магний. Ход анализа описан в разделе «Кобальт».

Выделение марганца совместно с полуторными окислами в аммиачной среде ведется по следующей схеме. В аликвотной части фильтрата от кремневой кислоты осаждают марганец и полуторные окислы аммиаком с окислителями. При значительном содержании марганца лучше сначала осадить основную массу его персульфатом из слабокислого раствора, затем, не отфильтровывая осадка, добавить аммиак до сильного запаха и доосадить оставшийся марганец и полуторные окислы.

Осадок растворяют в соляной кислоте с перекисью водорода и пересаждают в тех же условиях. В фильтрате определяют кальций и магний обычными методами. Следует только иметь в виду, что оставшийся в растворе персульфат постепенно разлагается с образованием серной кислоты. Поэтому необходимо следить, чтобы при осаждении и фильтровании осадка оксалата кальция раствор сохранял запах аммиака.

Осадок, содержащий полуторные окислы и двуокись марганца, растворяют в соляной кислоте и выделяют полуторные окислы пиридином или гидролизом их уксуснокислых солей. Разделение может быть также проведено бензоатом аммония [6].

Осадок полуторных окислов прокалывают и взвешивают. Если разделение производилось пиридином, то для удаления его из раствора к фильтрату прибавляют несколько миллилитров концентрированного раствора аммиака или немного соды и кипятят до удаления запаха пиридина.

В полученном тем или иным путем фильтрате можно определить марганец в виде пирофосфата или выделить его в виде двуокиси; однако последний метод менее рационален, так как для полного выделения марганца приходится разрушать аммонийные соли.

Анализ руд, содержащих кобальт. В случае присутствия кобальта разделение начинают с отделения марганца в кислом растворе (схема анализа дана на стр. 376) или с осаждения полуторных оксидов пиридином или гидролитическим путем, после чего осаждают кобальт сероводородом в присутствии хлорида пиридина. Для отделения марганца от щелочноземельных металлов его можно осадить в виде кристаллического сульфида в присутствии уротропина.

Выделение марганца в виде кристаллического сульфида [21]

В присутствии гексаметилентетрамина (уротропина) сероводород осаждает мелкокристаллический сульфид марганца красно-оранжевого цвета. Освобождающаяся при осаждении сульфида кислота, реагируя с уротропином, вызывает его разложение на формальдегид и аммиак; последний связывает свободную кислоту с образованием аммонийной соли, и кислотность остается постоянной. Количественное выделение марганца достигается только при нагревании.

Ход анализа. К фильтрату после отделения сульфидов кобальта и никеля прибавляют сухую соду, пока не прекратится выделение пузырьков углекислого газа, и затем еще некоторый избыток ее (проба с метиловым красным). Полноту удаления пиридина определяют по запаху. Затем к раствору прибавляют соляную кислоту до кислой реакции и кипятят до удаления углекислого газа. Объем раствора должен быть не более 200 мл. Раствор нейтрализуют по метиловому красному, добавляют еще 1—2 капли HCl , нагревают до 60° и прибавляют немного бумажной массы. Затем прибавляют уротропин (из расчета 2 г уротропина на 0,5 г MnO) и при непрерывном взбалтывании пропускают ток сероводорода в течение 15 мин. После этого раствор нагревают и пропускают сероводород примерно в течение 15—20 мин.

Далее раствор охлаждают в токе сероводорода и через 15 мин. отфильтровывают осадок, предварительно сняв кусочком фильтра частицы, приставшие к стенкам колбы. Осадок на фильтре промывают 3% раствором NH_4NO_3 с несколькими каплями аммиака (2—3 капли на 250 мл раствора).

Осадок сульфида марганца переносят в фарфоровый тигель, подсушивают и прокаливают. Полученную смесь оксидов марганца растворяют в соляной кислоте, переносят раствор в стакан и определяют марганец фосфатным методом. В фильтрате от сульфида марганца разрушают органические вещества выпариванием с азотной кислотой, после чего можно обычными методами определять кальций и магний.

Определение кальция и магния

Независимо от методов выделения марганца и полуторных оксидов кальций осаждают в виде оксалата и определяют весовым или объемным способом в зависимости от его содержания (см. «Силикаты»).

Ввиду длительности всех операций по отделению сопутствующих элементов можно рекомендовать, в особенности для массовых технических анализов руд, определение кальция без отделения сопутствующих элементов в присутствии комплексообразователя. Этот метод, предложенный Ю. И. Усатенко для шлаков [13], был нами видоизменен применительно к анализу марганцовых руд.

Осаждение оксалата кальция производится при низком рН в присутствии избытка щавелевой кислоты. При высоком содержании марганца последний отчасти соосаждается с кальцием; эта ошибка может быть компенсирована установкой титра перманганата калия по марганцовой руде.¹

В присутствии органических веществ получаются преувеличенные результаты, — поэтому для ускоренного определения кальция непригоден фильтрат после отделения кремневой кислоты с помощью желатинны; если руда содержит органические вещества, навеску необходимо прокалить. При высоком содержании сульфатов результаты получаются преуменьшенными.

Если определение кальция производится из отдельной навески, руду разлагают соляной кислотой или азотной кислотой с перекисью водорода; избыток перекиси водорода разрушают кипячением или выпариванием почти досуха. Можно определять кальций из аликвотной части фильтрата после определения кремневой кислоты.

Ход анализа. Полученный тем или иным путем раствор нагревают до кипения и прибавляют 50 мл также нагретого до кипения 5% раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 50 мл горячего 4% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Раствор нейтрализуют из бюретки разбавленным (1:1) аммиаком в присутствии метилового оранжевого (при сильном перемешивании) до выпадения осадка и перехода окраски индикатора в оранжевую (в сильно окрашенных железом растворах для более четкого перехода окраски пользуются метиловым красным).

Для получения достаточно крупных кристаллов и полного выделения оксалата кальция необходимо дать осадку отстояться в течение 20 мин. Затем осадок быстро отфильтровывают и промывают на фильтре холодной водой; количество промывных вод не должно превышать 100 мл. Осадок смывают горячей водой в стакан, в котором велось осаждение, приливают серную кислоту из расчета 10 мл на 100 мл раствора, промывают фильтр раствором серной кислоты, подогревают до 80° и титруют перманганатом калия до устойчивой слаборозовой окраски.

При больших содержаниях кальция осадок необходимо пересадить; в таких случаях пользование практическим титром перманганата калия не обязательно.

Титр раствора перманганата калия по окиси кальция устанавливается по стандартному образцу марганцовой руды с соблюдением всех условий анализа

(так называемый практический титр). Установка практического титра производится следующим образом. Навеску марганцевой руды с известным содержанием окиси кальция обжигают и обрабатывают соляной кислотой при кипячении. После разложения пробы раствор разбавляют до 100 мл, нагревают почти до кипения, прибавляют 50 мл $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 50 мл $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и определяют оксид кальция так, как указано выше.

Титр раствора перманганата калия T_{CaO} рассчитывают по формуле

$$T_{\text{CaO}} = \frac{pa}{V \cdot 100}$$

где p — содержание окиси кальция в стандартном образце, %;

a — навеска стандартного образца, г;

V — объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование навески стандартного образца, мл.

Из фильтрата от оксалата кальция определяют магний фосфатным методом (стр. 95). В случае неполного выделения марганца остаток его почти количественно будет находиться в осадке пирофосфата магния. Поэтому следует определить колориметрически содержание марганца в пирофосфате магния и внести соответствующую поправку.

Определение железа

Железо определяют из аликвотной части фильтрата от кремневой кислоты одним из объемных методов, описанных на стр. 302. При малом содержании железа можно определить его колориметрическим роданидным методом. Колориметрическое определение железа сульфосалицилатным методом при высоком содержании марганца неприменимо.

Определение титана

Титан определяют колориметрическим способом после перевода в раствор осадка полуторных окислов растворением в серной кислоте или слиянием с пиросульфатом калия (стр. 83). Определение титана при наличии в руде ванадия — см. стр. 754.

Определение алюминия

Обычно алюминий определяют по разности, вычитая из суммы полуторных окислов содержание окислов железа, титана и фосфорного ангидрида. Следует учитывать, что марганцевые руды нередко содержат также ванадий. При малом содержании алюминия, в особенности при анализе железистых руд и минералов, лучше определять алюминий прямым путем одним из методов, описанных в разделе «Железо и его руды».

Определение ванадия

Ванадий определяют колориметрическим способом. Во многих рудах полное извлечение ванадия достигается разложением пробы азотной кислотой с перекисью водорода; иногда приходится прибегать к сплавлению. Методы разложения руды и определения ванадия описаны в разделе «Ванадий».

Определение никеля и кобальта

Выделение никеля и кобальта в ходе полного анализа описано выше (стр. 377). Методы определения этих элементов указаны в соответствующих разделах.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ И ФОСФОРА

Серу определяют из отдельной навески, разлагаемой сплавлением с содой и селитрой. Сплав выщелачивают водой и до фильтрования водной выпяжки осаждают соединения марганца, перекипявшие в раствор, нагреванием с 1—2 мл спирта; но обесцвечивания раствор отфильтровывают и определяют серу (см. «Сера»). В отсутствие бария можно определять сульфатную серу из аликвотной части раствора после отделения кремневой кислоты.

Фосфор определяют колориметрическим способом по окраске фосфорно-молибдено-ванадиевого комплекса. Можно определять фосфор из аликвотной части фильтрата после отделения кремневой кислоты, для чего раствор переводят в азотнокислый. При высоком содержании железа его приходится отделять; в этих случаях определение производят после сплавления навески с едким натром (стр. 330).

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

В марганцевых рудах потеря в весе при прокаливании навески не отвечает содержанию летучих компонентов (воды, двуокиси углерода, органических веществ и т. д.), так как при этом меняется степень окисления марганца. В основном марганец переходит в окисел Mn_2O_3 . Таким образом, содержание активного кислорода уменьшается при прокаливании окисных руд и увеличивается при прокаливании карбонатных руд. Введение поправки по расчету невозможно, так как в прокаленном остатке, наряду с Mn_2O_3 , всегда присутствуют и другие окислы марганца. Поэтому содержание активного кислорода в прокаленной навеске приходится определять экспериментальным путем. Для этого следует использовать ту же навеску, в которой определялась потеря при прокаливании, так как степень окисления марганца при прокаливании колеблется в зависимости от ряда причин.

Ход анализа. Тонкоизмельченную навеску 0,3—0,5 г прокалывают в фарфоровом (или платиновом) тигле сначала осторожно, затем при температуре 900—1000° до постоянного веса. В остатке определяют активный кислород и пересчитывают его содержание на непрокаленную навеску. Для вычисления истинной потери при прокаливании из найденной величины вычитают процентное содержание активного кислорода в непрокаленной навеске и к полученной разности прибавляют процентное содержание активного кислорода, определенное разложением остатка после прокалывания.

Пример расчета

Допустим, что при навеске руды 0,5 г потеря при прокаливании равна 15,73% (в пересчете на высушенную при 100° навеску). Содержание активного кислорода в руде равно 7,57% (в пересчете на высушенную при 100° навеску). Содержание активного кислорода в остатке после прокалывания равно 3,22%.

Истинная потеря при прокаливании составит

$$(15,73 - 7,57) \div 3,22 = 11,38\%$$

Более надежным является прямое определение воды и двуокиси углерода (стр. 41).

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Минералы и руды, содержащие окислы трех- и четырехвалентного марганца, при обработке соляной кислотой разлагают ее с выделением хлора. Поэтому при определении двуокиси углерода методом разложения навески соляной кислотой с поглощением выделяющейся CO_2 (стр. 124) результаты будут искажены. Чтобы избежать этого, навеску разлагают уксусной (1:1) или соляной кислотой в присутствии восстановителей. В качестве восстановителей можно применять соли закисного железа или хлорид олова, нельзя применять щавелевую кислоту или сульфиты. В дальнейшем определение выполняется обычным путем.

ЛИТЕРАТУРА

См. раздел «Железо и его руды», стр. 348.

ХРОМ И ЕГО РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Хром принадлежит к числу элементов, широко распространенных в природе.

Основными минералами хромовых руд являются *хромшпинелиды* с общей формулой $(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$. В практике разведочного и горного дела их называют просто *хромитами*. По внешнему виду все минералы хромитов очень похожи друг на друга.

По составу различают следующие минеральные виды: хромит FeCr_2O_4 (встречается в метеоритах, очень редко в земной коре), магнохромит $(\text{Mg, Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$, алюмохромит $(\text{Fe, Mg})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ и хромпикотит $(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$. Хромшпинелиды содержат: 18—62% Cr_2O_3 , 0—18% FeO , 6—16% MgO , 0—33% Al_2O_3 , 2—30% Fe_2O_3 . В виде примесей иногда присутствуют: TiO_2 (до 2%), MnO (до 1%), ZnO (до нескольких процентов), NiO , CoO (до десятых долей процента), V_2O_5 (до 0,2%), CaO (сотые доли процента) [5].

Из хромсодержащих силикатов наиболее богаты хромом уваровит — хромгранат $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ и волконсконт $(\text{Cr, Fe, Al})_4[\text{Si}_4\text{O}_{16}] \cdot [\text{OH}]_8 2\text{H}_2\text{O}$.

Хромиты образуют самостоятельные залежи, а иногда сопутствуют железным рудам. Залежи хромовых руд всегда приурочены к основным породам — оливинам, меевикам.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ ХРОМОВЫХ РУД И ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Хромиты трудно поддаются действию кислот. Они разлагаются только смесью хлорной и серной кислот и фосфорной кислотой. При нагревании в запаянной трубке при 250° они разлагаются также и серной кислотой (1 : 2). Хромиты могут быть переведены в растворимое состояние сплавлением с перекисью натрия, с содой и селитрой, с едкой щелочью и селитрой, с бурой, с пиросульфатом калия, а также спеканием со смесью соды и окиси магния.

Наиболее удобным методом разложения при анализе хромитов является сплавление с перекисью натрия и карбонатом калия-натрия; метод этот наиболее быстрый и не требует высокой температуры при сплавлении. Спекание со смесью соды и окиси магния

также полностью разлагает хромит, но требует более высокой температуры.

При обоих методах разложения хром полностью окисляется и отделяется от железа и других компонентов породы извлечением сплава или спека водой; раствор может быть быстро подготовлен для объемного определения хрома.

Достоинством сплавления с содой и селитрой является то, что оно проводится в платиновом тигле, благодаря чему в раствор не вводятся металлы, усложняющие анализ. Однако при объемном определении хрома приходится разрушать нитриты и нитраты. Кроме того, породы с высоким содержанием хромита сплавляются с большим трудом (нередко сплавление занимает несколько часов). Поэтому этот метод применяют в основном для определения хрома колориметрическим методом в силикатных породах с относительно невысоким содержанием его или для разложения основной навески при полных анализах, причем хром определяют из отдельной навески.

Для колориметрического определения хрома в рудах удобно применять сплавление с едкой щелочью и селитрой в железных тиглях или спекание с содой и окисью магния.

Кислотное разложение применяют при полных анализах хромшпинелидов и при определении закисного железа.

Сплавление с бурой и пиросульфатом калия применяется редко. В условиях этих сплавлений хром не окисляется и не отделяется от остальных компонентов, что осложняет дальнейший анализ.

1. СПЛАВЛЕНИЕ С ПЕРЕКИСЬЮ НАТРИЯ И КАРБОНАТОМ КАЛИЙ-НАТРИЯ

Сплавление с перекисью натрия является лучшим способом разложения хромовых руд. Сплавление ведется в серебряном, никелевом, железном или фарфоровом тигле. В полевых условиях, при массовых анализах, сплавление можно производить в стеклянных пробирках (15 × 1,5 см) при постоянном вращении их во избежание образования крупных фистул и потери сплава. Пробирка осторожно помещается в стакан с водой для выщелачивания.

Метод сплавления с перекисью натрия особенно удобен для определения отдельных компонентов хромовых руд: хрома, ванадия, железа, титана, алюминия и др. При определении хрома и ванадия наиболее мешающей примесью является медь, нередко содержащаяся в техническом препарате перекиси натрия; при выщелачивании сплава медь частично переходит в водную вытяжку. Медь можно удалить из щелочного раствора в виде основного карбоната пропусканьем тока углекислого газа и кипячением или же осадить сероводородом в кислой среде. При малом содержании меди (слабая окраска вытяжки) ее можно не удалять.

В числе других загрязнений технической перекиси натрия нужно указать на кремнезем, алюминий и кальций; последний

нередко встречается даже в образцах чистой (импортной) перекиси. Перекись натрия должна иметь желтый цвет — белая окраска указывает на ее частичное разложение. При употреблении частично разложившейся перекиси натрия необходимо нерастворимый остаток после водной вытяжки повторно сплавить, чтобы быть уверенным в полноте разложения породы.

При работе с перекисью натрия рекомендуется положить на лабораторный стол асбестовый лист, так как тигли часто проплавляются, особенно фарфоровые. Для предохранения тиглей от разрушающего действия перекиси натрия в лаборатории ВСЕГЕИ добавляют карбонат калия-натрия.

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной руды 0,5—2 г смешивают с 5-кратным количеством перекиси натрия и 0,5—1 г KNaCO_3 , помещают смесь в тигель и сверху засыпают 1—2 г Na_2O_2 . Дно тигля осторожно нагревают над слабым пламенем газовой горелки, пока щелочь не расплавится, после чего осторожным покачиванием тигля перемешивают сплав, чтобы жидкая масса захватила частицы, приставшие к стенкам. Нагревание продолжают, усиливая его до тех пор, пока содержимое тигля не приобретет вишнево-красный цвет и все несплавившиеся частицы не перейдут в раствор. Нагревание при этой температуре продолжают в течение 5—7 мин., время от времени помешивая сплав вращением тигля. Перегревания тигля следует избегать, так как это приводит к его разрушению.

Сплавление можно производить и в муфеле, предварительно подложив на дно его лист асбеста. Сплавление начинают в слабо нагретой части муфеля и, постепенно передвигая тигель глубже, заканчивают при темнокрасном калении.

По охлаждении тигля осторожно опускают его вместе с крышкой в стакан с холодной водой. Стакан накрывают часовым стеклом и по окончании бурной реакции нагревают до полного разложения сплава, после чего извлекают тигель и крышку и обмывают их горячей водой.

Нерастворимый остаток отфильтровывают через асбестовый фильтр. При пользовании бумажным фильтром рекомендуется добавить к раствору перед фильтрованием карбонат аммония или пропустить ток углекислого газа для связывания избытка свободной щелочи. Осадок на фильтре промывают горячим разбавленным раствором соды.

Иногда водная вытяжка после фильтрования бывает окрашена коллоидными частицами окислов железа в желтоватый цвет, отличающийся от окраски хромата. При нагревании раствора железа выпадает в осадок и может быть отфильтровано.

2. СПЛАВЛЕНИЕ С СОДОЙ И СЕЛИТРОЙ

Этот метод применяют обычно для разложения хромосодержащих силикатов. Сплавление производят в платиновом тигле.

Ход анализа. Навеску тонкорастертого вещества (0,5—3 г) сплавляют с 5—6-кратным количеством смеси карбоната натрия и селитры (10 ч. Na_2CO_3 и 1 ч. NaNO_3) до полного разложения. Следует избегать большого избытка нитрата и высокой температуры сплавления, так как расплавленная масса действует на платину. Сплав растворяют в воде, помещая его в небольшой стакан и осторожно раздавливая комки стеклянной палочкой. В присутствии хрома водная вытяжка окрашена в желтый цвет; зеленая окраска указывает на наличие марганца. Чтобы восстановить высшие окислы марганца и перевести весь марганец в нерастворимый остаток, к раствору до фильтрования прибавляют несколько капель спирта и нагревают до обесцвечивания вытяжки.

Нерастворимый остаток отфильтровывают через бумажный фильтр, предварительно промытый разбавленным раствором соды, и промывают несколько раз горячим раствором соды.

3. СПЛАВЛЕНИЕ С ЕДКОЙ ЩЕЛОЧЬЮ И СЕЛИТРОЙ

По опыту лаборатории ВСЕГЕИ для разложения руд с небольшим содержанием хрома, определяемым методом колориметрии, можно применить сплавление с едкой щелочью и селитрой.

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной руды (0,2—1 г) помещают в железный тигель, смешивают с 1—3 ч. селитры, прибавляют 3—5 г едкой щелочи и нагревают на плитке (с открытой спиралью) для удаления воды. Едкая щелочь обезвоживается и расплавляется. Нагревание производят осторожно, постепенно повышая температуру, и выдерживают сплав в течение 5—10 мин. на сильном пламени горелки при частом покачивании тигля. Охлажденный тигель помещают в стакан с водой и нагревают. Когда сплав отстанет от стенок, тигель вынимают, хорошо ополаскивают и кипятят раствор в течение 15—20 мин.

Если после выщелачивания раствор окрашен в зеленый цвет соединениями марганца, следует перед кипячением прибавить к нему несколько капель спирта. Раствор фильтруют через бумажный фильтр, предварительно промытый раствором едкой щелочи. Остаток промывают разбавленным раствором соды или едкой щелочи. Рекомендуются щелочные растворы перед фильтрованием насытить углекислым газом или добавить карбонат аммония для связывания свободной щелочи.

Железные тигли необходимо проверить на отсутствие хрома сплавлением того же плавня.

4. СПЕКАНИЕ СО СМЕСЬЮ СОДЫ И ОКСИ МАГНИЯ

Разложение хромита может быть достигнуто спеканием со смесью 2 ч. Na_2CO_3 и 1 ч. MgO при температуре 800—900°.

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченного хромита смешивают с 6—8-кратным количеством смеси соды и окиси магния на часовом

стекле или глянцевитой бумаге, всыпают в фарфоровый тигель, на дно которого предварительно насыпают немного смеси, и сверху покрывают тонким слоем этой же смеси. Тигель помещают в муфель и спекают при температуре 800—900° в течение 2—3 час. По окончании спекания спек отстает от стенок и покрывающая его смесь окрашивается в желтый цвет. Спек охлаждают, всыпают в стакан и выщелачивают водой при кипячении, раздавливая твердые комки палочкой с пестикообразным утолщением. Нерастворимый остаток отфильтровывают; для полного извлечения хрома его смывают обратно в стакан, еще раз кипятят с водой и снова фильтруют.

Для контроля полноты разложения нерастворимый остаток растворяют в соляной или серной кислоте; при этом не должно оставаться темных частиц. Если они есть, остаток следует отфильтровать и повторить спекание. Нерастворимый остаток после водной вытяжки спека может быть использован для определения титана, железа и марганца.

5. СПЛАВЛЕНИЕ С ПИРОСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Разложение хромита сплавлением с пиросульфатом калия может быть выражено уравнением



Ход анализа. Навеску сплавляют в кварцевом, платиновом или фарфоровом тигле или чашке с 10-кратным количеством пиросульфата калия вначале при слабом нагревании, а затем постепенно увеличивая температуру до получения прозрачного сплава. Часть породы, разбрызгиваясь по стенкам тигля, обыкновенно оказывается несплавившейся. Это можно установить по окраске. Основная сплавившаяся часть при остывании становится светлозеленой, а находящаяся на стенках имеет серовато-коричневый оттенок. Под конец сплавления рекомендуется добавить пиросульфат, расплавить его и осторожным наклонением тигля смыть приставшие к стенкам частицы. По охлаждении сплав легко отделяется от стенок. Если на нижней поверхности сплава видны частицы неразложившегося вещества, его снова помещают в чашку или тигель, прибавляют 2—3 мл конц. H_2SO_4 , выпаривают ее и повторяют сплавление.

Очень сильного нагревания необходимо избегать, так как в этом случае может произойти разложение сульфата хрома с образованием труднорастворимых основных солей. Сплав разлагают водой вначале на холоду, а потом при нагревании.

6. СПЛАВЛЕНИЕ С БУРОЙ

Хромит можно разложить сплавлением с бурой или смесью соды и буры. Разложение хромистого железняка происходит полностью, но удаление борной кислоты, необходимое в дальнейшем ходе анализа, делает этот метод очень длительным.

7. РАЗЛОЖЕНИЕ ХРОМИТА СМЕСЬЮ ХЛОРНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

Навеску тонкоистертой породы (0,5 г) заливают смесью из 10 мл конц. H_2SO_4 и 5—10 мл HClO_3 (уд. вес 1,67) и нагревают в небольшом открытом стаканчике на плитке или песчаной бане до вы-

деления паров хлорной кислоты. Затем накрывают стакан часовым стеклом и нагревают при 80—90° до полного разложения пробы. Если проба полностью не разлагается, охлаждают стакан, добавляют еще немного хлорной кислоты и снова нагревают.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ХРОМА

Определение больших количеств хрома обычно выполняется объемными методами, основанными на восстановлении шестивалентного хрома. Наибольшее распространение имеет перманганатный метод.

Для разложения хромшпинелидов чаще всего применяют сплавление с перекисью натрия или спекание со смесью соды и окиси магния; хромовые силикаты можно сплавлять с содой. При всех этих методах разложения пробы одновременно достигается окисление хрома до шестивалентного.

При разложении пробы кислотами или сплавлением с пиросульфатом хром находится в трехвалентной форме. В этих случаях его окисляют персульфатом аммония в кислом растворе (стр. 388).

1. ПЕРМАНГАНАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА

Метод основан на восстановлении шестивалентного хрома титрованным раствором соли закисного железа; избыток последнего оттитровывают раствором перманганата калия



Подготовка раствора. Руду разлагают сплавлением или спеканием, сплав или спек выщелачивают водой, как описано на стр. 385. При рядовых анализах водную вытяжку не отфильтровывают, но при точной работе ее необходимо отфильтровать. Если проба разложена сплавлением с перекисью натрия, то щелочной раствор кипятят в течение 1/2—1 часа для разложения избытка перекиси, так как в кислом растворе образующаяся перекись водорода восстановит хромат. Разложение перекиси натрия ускоряется насыщением раствора углекислым газом.

Раствор нейтрализуют серной кислотой (1 : 2) при помешивании до перехода окраски из желтой в оранжевую (переход хромата в бихромат), затем добавляют еще 15—20 мл H_2SO_4 той же концентрации. При значительном содержании хрома раствор разбавляют водой до 500 мл, так как в концентрированных растворах труднее уловить перемену окраски.

Объемное определение хрома. К раствору приливают из бюретки 0,2 н. раствор соли Мора до изменения окраски в изумрудно-зеленую (до полного исчезновения желтого оттенка раствора).

Избыток соли Мора оттитровывают 0,1 н. раствором KMnO_4 до изменения окраски в красно-фиолетовую или сине-фиолетовую в зависимости от содержания хрома.

Титрование хрома надо проводить сразу после подкисления, так как в кислом растворе хромовая кислота может при стоянии частично восстановиться за счет не вполне разрушенной перекиси водорода. Растворы, полученные после разложения спеканием, более устойчивы.

Вычисление результатов анализа. Для вычисления процентного содержания хрома необходимо установить соотношение между реагирующими объемами растворов соли Мора и перманганата калия. Для этого отмеривают из бюретки 10—15 мл раствора соли Мора в стакан емкостью 50—100 мл и оттитровывают его на холоду 0,1 н. раствором KMnO_4 до появления слабо-розового окрашивания, устойчивого в течение 1—2 мин. Берут среднюю величину из 3—4 определений. Соотношение объемов реагирующих растворов вычисляют делением количества миллилитров раствора перманганата калия, пошедшего на титрование (V), на взятое количество миллилитров раствора соли Мора (V_1)

$$K = \frac{V}{V_1}$$

Процентное содержание хрома вычисляют по формуле

$$\% \text{ Cr} = \frac{(VK - V_1) T_{\text{Cr}} 100}{a}$$

где V —объем раствора соли Мора, прилитого для восстановления шестивалентного хрома, мл;

V_1 —объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование избытка соли Мора, мл;

K —соотношение между реагирующими объемами растворов перманганата калия и соли Мора;

T_{Cr} —титр раствора перманганата калия по хрому;

a —навеска, г.

1 мл 0,1 н KMnO_4 отвечает 0,002533 г Cr_2O_3 .

Вместо оттитровывания избытка соли закисного железа перманганатом калия возможно прямое титрование хромовой кислоты раствором закисного железа в присутствии фенилантраниловой кислоты (стр. 362). От прибавления индикатора раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет; титруют до перехода окраски в зеленую.

Если надо определить хром в растворе, где он находится в трехвалентной форме, его можно окислить персульфатом аммония в присутствии нитрата серебра. Раствор при окислении не должен содержать более 10 мл конц. H_2SO_4 в 100 мл, так как при более высокой кислотности окисление не протекает количественно.

К сернокислому раствору приливают 10 мл 0,25% раствора AgNO_3 , разбавляют водой до 300—400 мл и прибавляют 3—5 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Раствор кипятят в течение 20—30 мин., причем окраска из зеленой переходит в чисто желтую. Для контроля полноты окисления хрома к раствору перед нагреванием добавляют немного сульфата марганца. Марганец начинает окисляться до перманганата калия, когда окислен весь хром; таким образом, по-

явление розовой окраски свидетельствует о полноте окисления хрома.

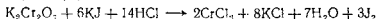
Реактивы

1. *Соль Мора* 80 г соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л воды, содержащей 50—60 мл конц. H_2SO_4 . Ввиду неустойчивости раствора соотношение объемов соли Мора и перманганата калия проверяют в день определения.

2. *Перманганат калия* — 0,1 н. раствор.

2. ИОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА

Хромат-ион восстанавливают иод-ионом (KJ или NaJ в солянокислом растворе)



Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия.

Подготовка раствора такая же, как и при перманганатном методе. Фильтрат переводят в коническую колбу емкостью 800 мл. Прибавляют 15—30 мл конц. HCl и 1—2 г KJ или NaJ, накрывают часовым стеклом, через 1—2 мин. разбавляют водой до 500—600 мл и титруют раствором тиосульфата до зеленой окраски, сохраняющей еще желтый оттенок; после этого прибавляют 5 мл крахмала и титруют до перехода синей окраски в зеленую.

Этот метод не имеет такого широкого применения, как перманганатный, потому что определению мешают железо, медь, мышьяк, ванадий и молибден, выделяющие иод в подкисленных растворах иодида калия, а также вследствие дороговизны иодида калия.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ХРОМИТАХ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

Определение производится из отдельной навески. Хромиты разлагают серной кислотой в запаянной трубке или смесью фосфорной и серной кислот.

Разложение серной кислотой в запаянной трубке

Метод разработан для хромистых железняков в лаборатории ВСЕГЕИ Л. Э. Шарловым. Разложение хромита производится серной кислотой (1:2) при 250°.

Аппаратура для разложения хромита под давлением / показана на рисунке.

Для разложения берется трубка из обыкновенного стекла диаметром около 25 мм с толщиной стенок 2—2,5 мм, запаянная с одного конца. На расстоянии 20—25 см от конца трубки делается перетяжка диаметром 3—4 мм для облегчения запаивания.

Для взятия навески применяется особая стеклянная пробирка 2 с припаянной боковой трубкой, предложенная сотрудником ВСЕГЕИ М. Н. Воробьевым. В эту пробирку всыпают около 0,5 г тонкоизмельченной руды. На степень

измельчения следует обратить особое внимание, так как она влияет на скорость разложения пробы. Пробирку с навеской взвешивают. Затем пробусыпают в трубку 3, как показано на рисунке. Пустую навесочную пробирку снова взвешивают. Разность двух взвешиваний дает величину навески.

Очень важно, чтобы крупинки пробы не попали на то место, где будет запаяна трубка. С этой целью при всыпании пробы пользуются специальной предохранительной трубкой большего диаметра, нежели трубка, припаянная сбоку к пробирке. Затем через воронку с тонким вытянутым концом 4 наливают около половины трубки разбавленной серной кислоты (1:2).¹ Концы воронки лучше вставить в трубку большего диаметра, чтобы капли кислоты не попали на стенки в месте запавания. После этого воронку вынимают. Из трубки вытесняют воздух током углекислого газа и запавают ее в месте перетяжки. Раствор с навеской сильно встряхивают.

Запаянную трубку (или несколько трубок) помещают в автоклав, до половины наполненный водой, заворачивают крышку и нагревают до 250°. Разложение заканчивается обычно за 5—6 час.

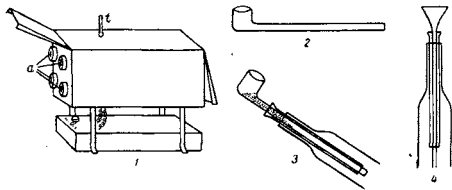


Рис. 1. Аппаратура для разложения хромита под вакуумом.

После этого автоклав охлаждают, открывают крышку и вынимают трубку. Если проба полностью не разложилась, энергично встряхивают трубку, чтобы осадок отстал от стенок, и нагревают еще 2—3 часа.

Разложение можно производить также в электрической трубчатой печи типа гечей Кариуса. Такую печь на четыре трубки можно сконструировать следующим образом.

Четыре жестяные трубки длиной 40 см и диаметром 4—5 см, обмотанные по асбестовой изоляции нихромовой проволокой, монтируют в ящике из толстого кровельного железа так, чтобы получился закрытый со всех сторон прямо-

¹ Применяемая для разложения серная кислота (1:2) осторожно обрабатывается раствором перманганата калия до очень бледной розовой окраски. Кислоту сохраняют в плотно закрытой склянке.

угольный ящик (рис. 1, I), в котором эти трубки образуют четыре сквозных канала, параллельных его длинным сторонам.

Для лучшей тепловой изоляции ящик окружают кожухом, промежутки между трубками и кожухом заполняют волокнистым асбестом. К кожуху прикрепляют на шарнирах две откидывающиеся вверх дверцы, закрывающие входы и выходы каналов. В каналы вставляют отрезки водопроводных трубок. Эти трубки должны легко выниматься из каналов и быть длиннее их. Трубки закрывают пробками, скатанными из тонкого асбестового картона. Через кожух и внутренний ящик проходит соединяющая их короткая трубка; через эту трубку в пространство между каналами вставляют термометр на 300° .

Поднимать температуру при разложении выше 250° не следует, так как при этом начинается частичное окисление железа.

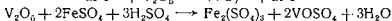
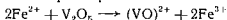
После разложения всей пробы трубку вскрывают. Содержимое ее переливают в стакан или коническую колбу, обмывают трубку и отломанный конец холодной водой, разбавляют раствор холодной прокипяченной водой до 200—300 мл и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до появления красно-фиолетовой или сине-фиолетовой окраски (в зависимости от содержания хрома).

1 мл 0,1 н. KMnO_4 отвечает 0,007185 г FeO .

Определение закисного железа по А. В. Шенну [6]

Хромит растворяют в смеси фосфорной и серной кислот, содержащей определенное количество устойчивого окислителя. Не вошедший в реакцию избыток окислителя оттитровывают восстановителем.

В качестве окислителя применяют пятиокись ванадия, избыток которой оттитровывают раствором соли закисного железа



Образующийся в результате реакции ион VO^{2+} в серноокислых растворах очень устойчив.

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 10 мл конц. H_2SO_4 , 15 мл H_3PO_4 (уд. вес 1,7) и 0,007—0,008 г V_2O_5 (точную навеску). Когда пятиокись ванадия частично растворится и смесь окрасится в желтый цвет, всыпают навеску хромита (0,25 г), помещают колбу на плитку с открытой спиралью и нагревают до 360 — 380° . Обычно через 2—3 мин. начинается обильное выделение водяных паров, которое постепенно замедляется. Через 8—9 мин. после начала нагревания начинается выделение паров серной кислоты. Одновременно начинается растворение хромита, продолжающееся в течение 6—10 мин. В это время следует осторожным вращением колбочки приводить жидкость в движение для ускорения растворения и предотвращения прилипания твердых частиц ко дну.

По окончании растворения хромита содержимое колбы охлаждают и разбавляют 100 мл холодной воды. При разбавлении раствор разогрелся, что вынуждает вновь его охлаждать. Затем

прибавляют 5 капель дифениламинсульфоната натрия, отчего раствор окрашивается в яркосиний цвет, и титруют 0,035 н. раствором соли Мора до исчезновения синей окраски. Одновременно проводят холостой опыт в тех же условиях и с теми же количествами пятиокиси ванадия и кислот.

Вместо дифениламинсульфоната в качестве индикатора можно применять фенилантраниловую кислоту и вести титрование до исчезновения красной окраски.

Процентное содержание закиси железа вычисляют по формуле

$$\% \text{FeO} = \frac{(V - V_1) T_{\text{FeO}} 100}{a}$$

где V — объем раствора соли Мора, пошедшего на холостой опыт, мл;

V_1 — объем раствора соли Мора, пошедшего на титрование, мл;

T_{FeO} — титр раствора соли Мора, выраженный в г FeO;

a — навеска, г.

0,05 н. раствор соли Мора готовят растворением 19,61 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 л 2 н. H_2SO_4 ; титр раствора устанавливают по раствору бихромата или перманганата калия.

1 мл 0,05 н. раствора соли Мора отвечает 0,003593 г FeO.

Для получения точных и воспроизводимых результатов необходимо соблюдать следующие условия:

1) продолжительность разложения, температура и количество кислот должны быть строго идентичны для пробы и холостого опыта, так как пятиокись ванадия в указанных условиях не вполне устойчива;

2) очень важным фактором является температура, — при 300° разложение не всегда доходит до конца; перегрев, нередко сопровождающийся выпадением осадка, приводит к порче анализа;

3) для устранения прилипания навески ко дну колбы можно всыпать в нее мелкие осколки стекла;

4) конец титрования (исчезновение синей или красной окраски) достаточно четкий, но наступает внезапно; поэтому начинающим аналитикам рекомендуется отливать часть раствора (20—25 мл) и добавлять его, когда основной раствор оттитрован, а после этого дотитровывать осторожно, добавляя по 1—2 капли и сильно взбалтывая.

Как показывает практика, строгое соблюдение постоянства условий затруднительно. Кроме того, из-за неудовлетворительного качества кислот величина поправки на холостой опыт нередко слишком велика, что снижает точность анализа. Получения воспроизводимых результатов можно добиться, если смесь для разложения предварительно обработать перманганатом калия следующим образом [1].

100 мл H_3PO_4 (уд. вес 1,7) смешивают с 200 мл конц. H_2SO_4 и 1 г V_2O_5 , полученной прокаливанием ванадата аммония. Смесь нагревают до растворения пятиокиси ванадия и добавляют по каплям

концентрированный раствор перманганата калия до появления бледнорозовой окраски, после чего нагревают смесь в течение 30 мин. при слабом выделении паров серной кислоты.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА

Для определения общего содержания железа можно использовать нерастворимый остаток после спекания с содой и окисью магния или после сплавления с перекисью натрия (если сплавление проводилось не в железных тиглях). Можно также использовать раствор после определения закисного железа разложением в запаянной трубке. В последнем случае необходимо перед восстановлением железа удалить выпариванием большую часть кислоты, так как кислотность раствора слишком высока.

Для восстановления железа можно применить хлористое олово, металлический висмут или сероводород. Все эти методы описаны в разделе «Железо и его руды».

V. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ ХРОМИТА

Определения кремневой кислоты, двуокиси титана, валового содержания железа, окисей алюминия, кальция и магния могут быть выполнены из одной навески. Закисное железо, марганец, никель, кобальт, цинк, ванадий, фосфор обычно определяют из отдельных навесок.

1. АНАЛИЗ ХРОМИТА МЕТОДОМ СПЛАВЛЕНИЯ С ПЕРЕКИСЬЮ НАТРИЯ

Метод сплавления с перекисью натрия удобен для полного анализа своей быстротой и возможностью прямого определения алюминия, переходящего в водную вытяжку.

Прямое определение алюминия особенно важно, когда содержание его незначительно при наличии большого количества железа. Однако метод сплавления имеет и свои недостатки. Главным недостатком этого метода является необходимость пользования серебряным или никелевым тиглем, что влечет за собой введение в анализ посторонних металлов, требующих дальнейшего удаления. Кроме того, не всегда имеется в распоряжении чистая перекись натрия.

Обычно перекись натрия проверяется на содержание кремневой кислоты, алюминия и кальция. При незначительном содержании их можно пользоваться определенным количеством перекиси натрия, вводя в анализ соответствующие поправки. При наличии в реактиве окиси кальция его нельзя употреблять для определения кальция, так как содержание окиси кальция в хромите обычно очень незначительно и поправка может превышать содержание кальция в пробе. В этих случаях навеску для определения кальция разлагают мокрым путем.

Определение кремнезема

При анализе методом сплавления определение кремнезема можно производить из отдельной навески или, если материала мало, из общей навески, так как при двукратном сплавлении кремневая кислота и окись алюминия полностью переходят в водную вытяжку и осаждаются аммиаком совместно. Взвешиванием прокаленного осадка до и после обработки смесью плавиковой и серной кислот легко устанавливается содержание кремнезема и окиси алюминия. Для полного осаждения кремнезема аммиаком необходимо, чтобы содержание окиси алюминия превышало содержание кремнезема не менее чем в 3 раза.

Определение кремнезема из отдельной навески. Навеску хромита 0,5—1,0 г сплавляют в никелевом или железном тигле с перекисью натрия и карбонатом натрия (калия). Сплав растворяют в воде; отфильтровывают нерастворимый остаток, озолот его и повторяют сплавление и выщелачивание сплава водой. Соединенные водные вытяжки подкисляют соляной кислотой и выделяют кремневую кислоту двукратным выпариванием с соляной кислотой. Отфильтрованный осадок прокаливают до постоянного веса в платиновом тигле и проверяют на чистоту выпариванием с плавиковой и серной кислотами.

Необходимо следить, чтобы в осадке кремневой кислоты не осталось темных частиц неразложившегося хромита; в этом случае осадок необходимо сплавить с содой и селитрой и снова выделить кремневую кислоту, как было указано выше. Одновременно необходимо вести холостую пробу.

Определение кремнезема из общей навески. Определения алюминия, кремнезема, железа, титана, кальция и магния при разложении пробы сплавлением с перекисью натрия могут быть произведены из одной навески.

Навеску хромита 0,5—0,7 г сплавляют с перекисью натрия и небольшим количеством карбоната калия (натрия) в серебряном или никелевом тигле. Сплав выщелачивают водой. Если раствор окрашен в зеленый цвет соединениями марганца, прибавляют несколько капель спирта и нагревают до обесцвечивания раствора. Затем нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают слабым раствором соды, озолот и снова сплавляют, как описано выше. Оба фильтрата соединяют.

Отфильтрованный от водной вытяжки нерастворимый остаток используют для определения железа, титана, кальция и магния.

Определение алюминия и кремнезема

К соединенному фильтрату прибавляют 35% раствор NH_4NO_3 и кипятят, продолжая прибавлять его небольшими порциями, пока не свяжется вся щелочь и не перестанет появляться запах аммиака

при прибавлении новых порций нитрата аммония. Изменение окраски раствора в более темную оранжевую (переход хрома в бихромат) также служит признаком конца осаждения.

Гидроокись алюминия выпадает в виде легкофильтрующегося осадка; его отфильтровывают, промывают 2% раствором NH_4NO_3 и растворяют в разбавленной азотной кислоте. Раствор кипятят, прибавив 0,5—1,0 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, чтобы окислить хром, увлеченный гидратом окиси алюминия, и осаждают аммиаком, прибавляя последний до слабого запаха. Осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором NH_4NO_3 , помещают в платиновый тигель и прокалывают на сильном пламени до постоянного веса. Осадок проверяют на чистоту.

Если содержание алюминия невелико, осадок обрабатывают в тигле несколькими каплями серной кислоты (1:2), 1—2 мл плавиковой кислоты и выпаривают досуха. Тигель с остатком прокалывают до постоянного веса и взвешивают чистую окись алюминия.

При высоком содержании алюминия обработка осадка смесью плавиковой и серной кислот не рекомендуется, так как дальнейшее прокалывание до окиси алюминия затруднительно. В этом случае осадок окиси алюминия сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в разбавленной серной кислоте, охлаждают и разбавляют водой. Выделившийся осадок кремневой кислоты отфильтровывают, промывают горячей водой, прокалывают, взвешивают и обрабатывают смесью серной и плавиковой кислот для удаления кремнезема. Найденный вес кремнезема вычитают из первоначального веса окиси алюминия и получают чистый вес окиси алюминия.

При высоком содержании титана часть его может перейти в водную вытяжку и выпадет в осадок вместе с алюминием. В таких случаях раствор после сплавления с пиросульфатом калия следует проверить на титан, прибавив перекись водорода. Если появится желтая окраска, следует определить содержание титана колориметрическим путем и вычесть эту величину из веса окиси алюминия. Ванадий переходит в водную вытяжку вместе с алюминием; необходимо учесть его содержание и внести соответствующую поправку.

Причинами преувеличенных результатов для окиси алюминия являются:

- 1) загрязнение осадка окиси алюминия кремневой кислотой, титаном, ванадием; внесение соответствующих поправок исправляет результат определений;

- 2) недостаточная температура прокалывания;

- 3) отсутствие холостого опыта на применяемые реактивы.

Пониженные результаты получаются:

- 1) при неполном выделении алюминия из раствора нитратом аммония;

- 2) за счет чрезмерного избытка аммиака при пересаживании гидрата окиси алюминия.

Определение титана и железа

Если проба сплавлена в серебряном тигле, нерастворимый остаток от водной вытяжки растворяют в разбавленной серной кислоте и серебро удаляют сероводородом. Можно нерастворимый остаток обработать соляной кислотой и удалить серебро в виде хлорида серебра, но первый вариант удобнее. Осадок сульфида серебра отфильтровывают и промывают на фильтре сероводородной водой. Фильтрат кипятят для удаления сероводорода и окисляют железо, прибавляя несколько капель азотной кислоты или перекиси водорода. Если же сплавление велось в никелевом тигле, остаток от водной вытяжки растворяют в соляной кислоте.

Полученный тем или иным путем раствор обрабатывают аммиаком. Осадок гидроокисей титана и железа переосаждают, растворяют в серной кислоте (1:2) и определяют валовое содержание железа восстановлением сероводородом и титрованием перманганатом калия. После этого добавляют несколько капель 3% H_2O_2 , измеряют объем раствора и определяют титан колориметрическим методом.

При восстановлении железа хлористым оловом или висмутом титан определяют раньше чем железо.

Определение кальция

При сплавлении в серебряных тиглях в фильтрате после осаждения титана и железа можно сразу определить окись кальция. При сплавлении в никелевом тигле необходимо предварительно удалить никель осаждением сульфидом аммония. Если фильтрат от осадка сульфида никеля окрашен в желтый или буроватый цвет его подкисляют уксусной кислотой и кипятят для выделения оставшегося в растворе коллоидного сульфида никеля. После отделения осадка сульфида никеля фильтрат подкисляют соляной кислотой и кипятят для удаления сероводорода. Если при этом выделилась сера, ее отфильтровывают, а затем осаждают кальций (стр. 92).

Определение магния

В фильтрате от оксалата кальция осаждают магний в виде фосфата магния-аммония (стр. 94). Так как содержание магния в хромитах велико, необходимо переосаждение осадка.

2. АНАЛИЗ ХРОМИТА МЕТОДОМ РАЗЛОЖЕНИЯ КИСЛОТАМИ

Разложение пробы хлорной и серной кислотами имеет большое преимущество перед методом сплавления с перекисью натрия. Работа ведется в стеклянной посуде, что дает возможность выполнения массовых анализов. При этом в раствор не вводятся посторонние

металлы, благодаря чему сокращается время анализа и количество реактивов. Предложенное Н. В. Лазаревым [3] изменение этого метода, заключающееся в удалении хрома в виде хлористого хромилла, значительно упрощает анализ хромита, приближая его к обычному силикатному анализу. Н. В. Лазарев на целом ряде опытов установил, что железо, при удалении хрома в виде хлористого хромилла, количественно остается в растворе.

Определение кремнезема и удаление хрома

0,5 г тонкоизмельченного хромита помещают в стакан емкостью 200—250 мл и обрабатывают 5 мл конц. H_2SO_4 и 10 мл $HClO_4$ (уд. вес 1,54). Нет смысла пользоваться разбавленной серной кислотой, так как разложение начинается только после появления паров хлорной кислоты.

Стакан покрывают часовым стеклом и нагревают на электрической плитке или песчаной бане до обильного выделения паров хлорной кислоты. Иногда к концу растворения пробы начинают выделяться кристаллы хромового ангидрида, которые, обволакивая неразложившиеся частицы, задерживают растворение. В этом случае полезно охладить раствор, прибавить 2—3 мл воды и снова выпарить до паров хлорной кислоты. Обычно после такой обработки хромит разлагается нацело. При растворении необходимо следить, чтобы хлорная кислота полностью не улетучивалась, так как в отсутствие последней шестивалентный хром восстанавливается до трехвалентного; в этих условиях хром не может быть удален в виде хлористого хромилла.

После окончания разложения пробы удаляют хром. Для этого в нагретый до выделения паров хлорной кислоты раствор вводят небольшими порциями (0,15—0,2 г) хлорид натрия в количестве 2,5 г. Этого вполне достаточно для удаления всего или почти всего хрома.¹

Прибавление хлорида натрия необходимо производить небольшими порциями, потому что одновременно с образованием хлористого хромилла протекает реакция восстановления соляной кислотой шестивалентного хрома до трехвалентного. Восстановление хрома ясно заметно по изменению окраски раствора из оранжевой в зеленую после каждого прибавления хлорида натрия. Новую порцию хлорида натрия можно вводить только после того, как восстановившийся хром снова окислится хлорной кислотой до шестивалентного.

После отгонки всего хрома (отсутствие красных паров хлористого

¹ Незначительные количества хрома (0,0003—0,0013 г Cr_2O_3 при первоначальном количестве 0,3—0,25 г) частично осаждаются вместе с полутормыми окислами, частично оказываются в фильтрате, где определяют кальций и магний. Хром, осажденный с полутормыми окислами, учитывается в дальнейшем ходе анализа, а хром, прошедший в фильтрат, не может оказать влияния на точность определения кальция и магния.

хромилла после прибавления к раствору хлорида натрия) охлаждают раствор, прибавляют 50—70 мл воды и добавляют немного хлорной кислоты, чтобы перевести оставшийся хром в шестивалентный. Затем нагревают до растворения солей и отфильтровывают кремнезем, промывая его на фильтре горячей водой, подкисленной серной кислотой.

При точных анализах хромита и значительном содержании в нем кремнезема фильтрат необходимо выпарить еще раз до появления паров хлорной кислоты, так как при однократном выпаривании в фильтрате остается около 1% (от общего ее содержания) кремневой кислоты. Затем раствор опять разбавляют до 50—70 мл водой, фильтруют, промывают 0,5% H_2SO_4 и определяют двуокись кремния. Остаток после обработки серной и плавиковой кислотами сплавляют с содой и селитрой или с пиросульфатом калия и присоединяют к основному раствору, где определяют общее содержание железа, алюминия, титана, кальция и магния.

Кроме перечисленных компонентов, хромиты могут содержать небольшие количества никеля, кобальта и марганца, которые при осаждении аммиаком суммы полуторных окислов частично осаждаются вместе с ними и искажают результаты для окиси алюминия. Поэтому при точных анализах сумму полуторных окислов лучше осажда́ть пиридином. Для массовых анализов применение пиридина затруднительно вследствие его неприятного запаха. Для рядовых анализов осаждение суммы полуторных окислов аммиаком вполне приемлемо.

Определение суммы полуторных окислов осаждением аммиаком

Фильтрат после отделения кремневой кислоты нагревают и обрабатывают небольшим избытком аммиака. Полученный осадок отфильтровывают, растворяют в азотной кислоте, кипятят с несколькими кристаллами персульфата аммония и снова осаждают аммиаком. Осадок фильтруют, прокалывают и взвешивают сумму окислов $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2 + Mn_2O_3$.

Затем осадок растворяют в серной кислоте (1:1), выпаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Полученный остаток разбавляют водой и нагревают до растворения солей. Выделившуюся добавочную кремневую кислоту отфильтровывают, прокалывают и проверяют на чистоту. Полученный вес кремневой кислоты вычитают из веса суммы полуторных окислов.

В фильтрате определяют двуокись титана колориметрическим методом.

Далее разрушают прибавленную перекись водорода и определяют железо восстановлением металлическим висмутом, сероводородом или хлористым оловом, как описано в разделе «Железо в его руды».

Марганец обычно определяют из отдельной навески и содержание его вычитают из веса суммы полуторных окислов. Если материала для анализа недостаточно, марганец определяют из суммы полуторных окислов колориметрическим методом. Для этого после определения двуокиси титана разрушают перекись водорода кипячением и поступают так, как описано в разделе «Марганец и его руды».

Алюминий определяют по разности. Если руда содержит ванадий, он осаждается вместе с полуторными окислами; в этом случае содержание ванадия вычитается из веса суммы полуторных окислов.

Определение суммы полуторных окислов осаждением пиридином

При осаждении пиридином марганец, никель и кобальт количественно переходят в фильтрат вместе с кальцием и магнием; поэтому при точных анализах лучше осаждают полуторные окислы пиридином.

Однако наличие значительных количеств сульфат-иона в растворе мешает осаждению полуторных окислов пиридином. Поэтому рекомендуется после выделения кремневой кислоты осадить сумму полуторных окислов из нагретого подкисленного (5—10 мл конц. HCl) раствора аммиаком в присутствии метилового красного. Полученный осадок отфильтровывают и промывают 2—3 раза 1% раствором NH_4NO_3 , содержащим несколько капель аммиака. После этого осадок вместе с фильтром помещают обратно в стакан, растворяют в 5 мл конц. HCl. Раствор разбавляют водой до 200—250 мл, а фильтр разрывают на куски. Затем нейтрализуют раствор аммиаком до слабого помутнения, прибавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты и нагревают до кипения. Прибавив 2—3 капли метилового красного, при постоянном помешивании добавляют по каплям 20% раствор пиридина до перехода окраски индикатора в желтый цвет, после чего дают некоторый избыток пиридина (10—15 мл).

Смесь нагревают до кипения и переносят на кипящую водяную баню для полной коагуляции осадка. Полученный осадок отфильтровывают и промывают на фильтре горячим 1% раствором NH_4NO_3 (с добавкой нескольких капель пиридина) до исчезновения ионов хлора в промывных водах (проба с нитратом серебра). Промывные воды и основной фильтрат объединяют, выпаривают до объема 250—300 мл и определяют кальций и магний.

В осадке полуторных окислов определяют железо, двуокись титана, ванадий и хром. Для этого прокаленный и взвешенный осадок сплавляют с содой и выщелачивают водой. Хром и ванадий переходят в раствор, а железо и титан остаются в нерастворимом остатке; последний отфильтровывают и промывают 1% раствором Na_2CO_3 , а фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 100 мл. Хром и ванадий определяют в щелочной вытяжке колориметриче-

ским методом (стр. 138). Выделенное из осадка железо определяют объемным методом, а двуокись титана — колориметрическим.

Определение кальция и магния производят в фильтрате после отделения полуторных окислов обычными методами.

Марганец определяют из отдельной навески. Навеску хромита 0,5 г разлагают смесью серной и хлорной кислот, отгоняют хром в виде хлористого хрома и определяют марганец колориметрическим методом (стр. 398). Марганец можно определять также из нерастворимого остатка от водной вытяжки после сплавления с перекисью натрия или спекания с содой и окисью магния.

Определение пятиокиси ванадия производят из водной вытяжки после сплавления хромита со щелочью или из осадка полуторных окислов, полученного после разложения пробы мокрым путем (стр. 787).

Фосфорную кислоту определяют из водной вытяжки сплава. Раствор подкисляют азотной кислотой, аммиаком осаждают фосфат вместе с алюминием, растворяют осадок в азотной кислоте и определяют фосфат колориметрическим или весовым методом (см. разделы «Силикаты» и «Железо и его руды»). Найденную величину пятиокиси фосфора вычитают из веса суммы полуторных окислов.

Никель и кобальт присутствуют в хромитах в незначительных количествах, — поэтому для их определения необходимо брать навеску 1—2 г. Навеску сплавляют с перекисью натрия. Никель и кобальт определяют из нерастворимого остатка от водной вытяжки, для чего остаток растворяют в соляной кислоте и поступают, как описано в разделах «Никель и его руды» и «Кобальт и его руды». Никель и кобальт можно определить также из навески, разложенной мокрым путем, с последующим удалением хрома.

Цинк определяют из водной вытяжки после сплавления с перекисью натрия.

Определение конституционной воды — см. стр. 39, определение двуокиси углерода — стр. 124.

Определение потери при прокаливании дает колеблющиеся результаты, так как закисное железо хромшпиннелидов частично окисляется при прокаливании. Для получения более точных результатов необходимо в остатке после прокаливании определить закисное железо. Разность между общим содержанием закисного железа и содержанием закиси железа в остатке после прокаливании даст закись железа, окислившуюся при прокаливании до окиси. Отсюда определяют количество избыточного кислорода и вычисляют поправку, которую следует прибавить к найденной величине потери при прокаливании. Для точных анализов рекомендуется прямое определение воды и двуокиси углерода.

Для определения щелочных металлов навеску 0,5—1,0 г разлагают смесью серной и хлорной кислот в кварцевой или фарфоровой чашке. Нерастворимый остаток обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот; полученный раствор присоединяют к основному

фильтрату. Дальнейший ход анализа указан на стр. 105. После отделения полуторных окислов и щелочноземельных металлов аммиаком и карбонатом аммония хром частично остается в растворе, окрашивая его в зеленый цвет. Необходимо до перевода щелочных металлов в хлориды восстановить хром солянокислым гидразином и удалить его обработкой аммиаком при нагревании.

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ХРОМА В СИЛИКАТАХ И РУДАХ

При малом содержании хрома его определяют колориметрическими методами. Если содержание хрома лежит в пределах 0,01—1,0%, для колориметрического определения используется окраска хромат-иона. При меньшем содержании предпочтителен дифенилкарбазидный метод.

I. ХРОМАТНЫЙ МЕТОД

Обычно определение хрома производится в щелочном растворе после сплавления со щелочами (или содой с селитрой) и извлечения сплава водой. Определению мешают только вещества, образующие окрашенные растворы. При обычном анализе число этих веществ в водной вытяжке сплава очень ограничено. Марганец, придающий раствору зеленую окраску, удаляется добавлением 1—2 мл спирта и нагреванием. Медь иногда частично переходит в вытяжку, сообщая ей бледносинюю окраску; в этом случае медь осаждают пропусканием тока углекислого газа. Железо в коллоидной форме переходит иногда в вытяжку, окрашивая ее в желтоватый цвет. При нагревании раствора железо выпадает в осадок и может быть отфильтровано.

Определение можно проводить и в кислом растворе, окисляя хром персульфатом аммония в присутствии нитрата серебра как катализатора. Интенсивность окраски несколько выше, чем в щелочной среде. Этот метод используется при полных анализах, например для проверки на содержание хрома различных осадков; однако при этом должны отсутствовать вещества, дающие окрашенные растворы в данных условиях (железо, церий и др.).

Ход анализа. Силикаты сплавляют с содой и селитрой, руды — с едкой щелочью и селитрой или с перекисью натрия в железных или фарфоровых тиглях. Сплав выщелачивают водой, водную вытяжку отфильтровывают и измеряют ее объем. Окраску раствора сравнивают с окраской стандартного раствора в колориметре или измеряют при помощи фотоколориметра; в последнем случае применяют фиолетовый светофильтр.

Чувствительность метода — 0,05 мг Cr в объеме 50 мл [2]. Метод прост по выполнению, так как в раствор не вводятся посторонние вещества и он может быть использован для дальнейшего анализа.

Приготовление стандартного раствора

Растворяют 0,1278 г K_2CrO_4 или 0,0968 г $K_2Cr_2O_7$ в 1 л дистиллированной воды, подщелоченной содой. В 100 мл раствора содержится 0,005 г Cr_2O_3 .

2. ДИФЕНИЛКАРБАЗИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА [2, 28]

Этот метод основан на окислении дифенилкарбазида инертным хромом в кислой среде. В результате реакции получается растворимое соединение, окрашивающее раствор в красно-фиолетовый цвет. Метод гораздо чувствительнее хроматного и обладает тем преимуществом, что образующуюся окраску нельзя принять за окраску какого-либо другого вещества. Наиболее подходящей средой для реакции хрома с дифенилкарбазидом является 0,2 н. H_2SO_4 ; в этих условиях максимальная интенсивность окраски раствора достигается за несколько секунд, в то время как при низкой кислотности это происходит более медленно. При кислотности среды, значительно превышающей 0,2 нормальности, окраска менее устойчива.

Определению мешают молибден, дающий красно-фиолетовую окраску, а также ванадий и железо, образующие желтые и желто-бурые соединения. Влияние железа можно устранить подготовкой пробы методом сплавления со щелочью. В присутствии ванадия и молибдена для определения хрома приходится применять хроматный метод.

Ход анализа. Сплавление пробы, выщелачивание и фильтрование ведутся так же, как при анализе хроматным методом. Щелочной фильтрат нейтрализуют серной кислотой и добавляют такой избыток кислоты, чтобы концентрация ее составляла 0,2 н. (на нейтрализацию 1 г Na_2CO_3 идет 3,2 мл 6 н. кислоты). Раствор осторожно встряхивают, добавляют 1—2 мл 0,25% раствора дифенилкарбазида, разбавляют до 25—50 мл и перемешивают. В отсутствие хрома раствор, окрашенный в красный цвет, обесцвечивается, а в присутствии хрома становится пурпурным. Полученную окраску сравнивают с окраской стандартного раствора в колориметре Дюбоска или пользуются фотоколориметром, применяя зеленый светофильтр, имеющий максимум пропускания при 540 мμ. Чувствительность метода — 0,5 γ хрома в 50 мл раствора.

Реактивы

1. Дифенилкарбазид — 0,25%, спиртовый или водно-ацетоновый раствор (1:1). Раствор следует готовить непосредственно перед определением, так как при стоянии он становится коричневым.

2. Серная кислота 6 н., не содержащая восстанавливающих веществ. К горячему раствору кислоты добавляют перманганат калия до устойчивой бледно-розовой окраски.

Поведение хрома в ходе обычного силикатного анализа — см. раздел «Силикаты».

ЛИТЕРАТУРА

1. Балюк С. Т., Миракьян В. М. Зав. лаб., № 8, 1004 (1949).
 2. Книпович Ю. Н. Химический анализ хромшпинелидов. В сб «Хромиты СССР». Изд. АН СССР, 1938.
 3. Лазарев Н. В. Зав. лаб., IX, 52 (1940).
 4. Сырокомский В. С. Методы анализа железных и марганцевых руд. Металлургиздат, 1950.
 5. Финкельштейн Д. Н., Петропавловская И. Б. Ускоренное колориметрическое определение малых количеств хрома в рудах. Картотека Гео-техсо, № 28—83, 1952.
 6. Шейн А. В. Зав. лаб., VI, 1199 (1937).
-

НИКЕЛЬ И ЕГО РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

К числу первичных минералов, содержащих никель, относятся: 1) *сульфиды* — миллерит NiS , пентландит $(\text{Ni, Fe, Cu})\text{S}$, обычно сопровождаемые другими сульфидами и, в частности, являющиеся спутниками пирротина (Fe, S_n) ; 2) *арсениды и сульфоарсениды* — никелевый коалесцен или никелин NiAs_2 , никелевый блеск NiAsS и ряд других; 3) *силикаты*, в которых никель принадлежит к основным компонентам или изоморфно заменяет магний; из богатых никелем силикатов назовем гаринерит $(\text{Ni, Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и редлинскит $3(\text{Ni, Mg})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Небольшие количества никеля часто встречаются в змеевиках, оливинах и других основных силикатах.

Вторичные руды никеля представлены продуктами окисления сульфидов и арсенидов — например, никелевый цвет $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — или осадочными породами, обогащенными адсорбированным никелем. Бурые железняки, генетически связанные с основными силикатами, нередко содержат повышенные количества никеля.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ РУД И ПОРОД

Окисленные руды и многие никельсодержащие силикаты полностью разлагаются соляной кислотой. Неразлагаемые соляной кислотой силикаты обрабатывают плавиковой и серной кислотами или сплавляют с 5-кратным количеством безводной соды в платиновом тигле с последующим выделением кремневой кислоты (стр. 77).

Сульфидные руды полностью разлагаются азотной кислотой или царской водкой. При анализе мышьяковистых или сульфидных руд навеску лучше предварительно осторожно прокалить, для удаления большей части мышьяка и серы, и растворять прокаленный остаток.

Руды, не разлагаемые кислотами (например, содержащие хромит), сплавляют с едкой щелочью и перекисью натрия или с едкой щелочью и селитрой.

III. ВЫДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ

1. ВЫДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

Метод выделения никеля диметилглиоксимом принадлежит к наиболее точным и пригоден для определения малых и больших количеств никеля. Метод этот имеет то преимущество, что при выделении никеля почти не требуется предварительного отделения других элементов. Осаждение никеля может быть проведено в слабоаммиачной, нейтральной или слабнокислой (уксуснокислой) среде; присутствие виннокислых солей не мешает осаждению.

Осадок глиоксима никеля нерастворим в разбавленном растворе аммиака, в растворах аммонийных солей, в избытке реактива и в слабых растворах уксусной кислоты, но растворим в разбавленных растворах минеральных кислот, в растворах цианидов и в спиртовых растворах, содержащих более 40—50% спирта по объему.

Вместе с никелем количественно осаждается палладий как в слабнокислых, так и в слабоаммиачных растворах. Платина осаждается частично (в меру ее восстановления до двувалентной). Золото в спиртовом растворе восстанавливается диметилглиоксимом до металла. Железо, алюминий и другие металлы аммиачной группы удерживают в растворе добавлением виннокислых или лимоннокислых солей. При высоком содержании железа (железные руды), марганца (марганцовые руды) или алюминия эти металлы частично увлекаются осадком диметилглиоксима никеля. Осадки образуются не яркокрасные, а буроватые (за счет осаждения железа или марганца) или белесоватые (алюминий). В этих случаях необходимо пересаживание никеля.

Двувалентное железо не образует осадков с диметилглиоксимом, но окрашивает раствор в красный цвет. При стоянии или нагревании растворов, содержащих диметилглиоксим, винная кислота (если она введена) частично восстанавливает окисное железо; поэтому такие растворы окрашиваются в красный цвет.

Небольшие количества меди, мышьяка и сурьмы, а также большие количества молибдена и ванадия не мешают определению никеля. Большие количества кобальта, меди и цинка замедляют осаждение никеля, образуя растворимые комплексные соединения с диметилглиоксимом и таким образом связывая его избыток; поэтому следует применять больший избыток осадителя и после осаждения никеля диметилглиоксимом оставлять растворы стоять до следующего дня.

2. ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ЕДКИМИ ЩЕЛОЧАМИ

Одним из групповых методов выделения никеля совместно с кобальтом и железом является осаждение раствором едкой щелочи, свободной от аммиака и солей аммония. Наиболее лучший результат получается, если испытуемый раствор предварительно нейтрализовать едким натром, нагреть, а затем медленно вли-

вать при помешивании в избыток горячего раствора щелочи. Если раствор содержит хром, то его окисляют персульфатом в кислом растворе перед нейтрализацией. В присутствии урана для разделения применяют смесь перекиси натрия и соды. Таким образом достигается полное отделение никеля (кобальта, железа) от больших количеств алюминия, хрома, урана, фосфора, лантана и цинка.

3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ (КОБАЛЬТА)

Электролитический метод применяется главным образом тогда, когда в анализируемом образце содержится много никеля и трудно отделить его осаждением диметилглиоксимом или когда необходимо выделить никель совместно с кобальтом; метод этот требует предварительного отделения ряда элементов, которые также восстанавливаются на катоде. Электролиз является точным методом и по простоте превосходит все прежде употреблявшиеся методы для очень больших количеств никеля (сплавы и др.); для руд с малым содержанием никеля он менее удобен и очень громоздок для массовых анализов минерального сырья. Выделение никеля электролизом описано ниже (стр. 412).

Выделение в виде сульфидов описано в разделе «Кобальт и его руды»

IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

Никель обычно определяют из отдельной навески или из aliquотной части раствора (см., например, определение никеля, кобальта и железа из одной навески на стр. 432). В общем ходе анализа никель выделяют диметилглиоксимом, а малые количества (сотые и тысячные доли процента) определяют из отдельной навески колориметрическим методом. При очень малом содержании никеля (тысячные доли процента и ниже) хорошие результаты дает предварительное экстрагирование комплекса никеля органическими растворителями.

Для определения никеля при содержании его, не превышающем 5%, лучшим методом по скорости выполнения и точности является колориметрический. Весовое определение с осаждением никеля диметилглиоксимом применяется при более высоких его содержаниях и в ходе полного анализа. Мало распространены в практике анализа минерального сырья электролитический и объемные методы (цианидный и диметилглиоксимовый).

1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ

Колориметрическое определение никеля основано на образовании окрашенного комплексного соединения диметилглиоксима никеля в щелочной среде в присутствии окислителей [1]. Наиболее удобным окислителем является персульфат аммония.

Колориметрическое определение является быстрым, точным и легко воспроизводимым методом. Применение этого метода наиболее целесообразно при массовых анализах минерального сырья с содержанием никеля от 0,001 до 5%; в последнем случае точность определения от ± 1 до $\pm 3\%$ от содержания никеля в пробе.

Определению никеля мешают большие количества меди; по опыту лаборатории ВСЕГЕИ сотые доли процента меди несколько усиливают окраску, а большие количества — искажают ее, сообщая раствору коричневатый тон.

Большие количества хрома, кобальта и других ионов, имеющих собственную окраску, мешают определению никеля. Мешают также большие количества марганца, кальция и магния, не образующие комплексных соединений с винной кислотой и выпадающие в осадок. Малые количества хрома, кобальта, молибдена и большие количества железа и алюминия определению не мешают.

Ход анализа в отсутствие мешающих элементов

Как указывалось выше, навеска может быть переведена в раствор обработкой кислотами (разлагаемые силикаты, сульфиды), сплавлением (неразлагаемые силикаты) или действием смеси плавиковой и серной кислот. Сульфидные руды разлагают царской водкой после предварительного прокаливания навески.

Если при разложении применяется азотная кислота, то для ее удаления раствор выпаривают досуха, сухой остаток смачивают соляной кислотой и выпаривают; обработку соляной кислотой и выпаривание повторяют. Затем смачивают несколькими миллилитрами соляной кислоты (1:1), подогревают, разбавляют горячей водой до 20—30 мл, кипятят для растворения основных солей и отфильтровывают нерастворимый остаток.

Полученный тем или иным путем раствор переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл, доливают водой до метки и тщательно перемешивают. При содержании никеля до 1% берут аликвотную часть раствора (5—10 мл) в трубку для колориметрирования, прибавляют при взбалтывании 5 мл 20% раствора сегнетовой соли или винной кислоты и 5 мл 5% раствора КОН или NaOH (в случае применения винной кислоты, а не ее соли, количество едкой щелочи соответственно увеличивают). Затем приливают 5 мл 5% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и вновь перемешивают; далее добавляют при перемешивании 5 мл 1% раствора диметилглиоксима в 5% раствор КОН или NaOH. Спустя 3—5 мин. разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Окрашенный раствор по истечении 10—15 мин. переносят в кювету фотометра и измеряют интенсивность окраски, пользуясь зеленым или синим светофильтром, или сравнивают со шкалой эталонных растворов. Приготовление шкалы описано ниже (стр. 410).

Ход анализа в присутствии мешающих элементов

Определение никеля в присутствии хрома, ванадия, молибдена и элементов сероводородной группы. В присутствии больших количеств хрома, ванадия и молибдена навеску 0,5—1 г сплавляют в железном тигле с едкой щелочью и перекисью натрия, а при отсутствии

последней — с едкой щелочью и селитрой. Сплав выпечлачивают водой; в водной вытяжке можно определить хром.

Осадок с фильтра смывают струей воды обратно в стакан, фильтр сжигают и золу присоединяют к основному осадку, который растворяют в соляной кислоте, а раствор выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают концентрированной соляной кислотой, прибавляют горячей воды и фильтруют. В фильтрате осаждают металлы сероводородной группы. Фильтрат от осадка сульфидов кипятят для удаления сероводорода и окисляют железом азотной кислотой или перекисью водорода. Кипячением разрушают избыток перекиси и либо выделяют никель диметилглиоксимом в присутствии винной или лимонной кислоты, либо осаждают сульфидом аммония никель вместе с железом.

Если никель выделяют диметилглиоксимом, то осадок смывают струей воды обратно в стакан, фильтр сжигают и золу присоединяют к основному осадку. Осадок растворяют в соляной кислоте, раствор кипятят до полного разрушения диметилглиоксима и выпаривают до сиропа. Затем разбавляют горячей водой, охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл, отбирают аликвотную часть раствора и проводят колориметрирование.

Определение никеля в известняках и доломитах. Навеску 5—10 г растворяют в соляной кислоте (1 : 1), разбавляют водой и кипятят для удаления двуокиси углерода. Охлажденный раствор нейтрализуют аммиаком; если содержание железа в образце невелико, к анализируемому раствору добавляют 1—2 капли 5—10% раствора FeCl_3 и осаждают никель совместно с железом сульфидом аммония. Осадок отфильтровывают и после высушивания сжигают фильтр. Затем растворяют золу в соляной кислоте, удаляют избыток кислоты выпариванием, а полученный остаток растворяют в горячей воде и определяют никель колориметрическим методом.

Определение никеля в марганцевых рудах. Навеску руды 1—5 г растворяют в азотной кислоте (1 : 1) с несколькими каплями перекиси водорода. Раствор упаривают до небольшого объема, добавляют двойной объем азотной кислоты и бортолетовой солью выделяют марганец при нагревании.¹ Затем разбавляют раствор водой и после отстаивания отфильтровывают осадок гидратированной двуокиси марганца; осадок промывают водой, подкисленной азотной кислотой. В фильтрате колориметрически определяют никель, если есть уверенность в полноте отделения марганца.

Если выделение марганца не вполне количественно, в фильтрате осаждают никель диметилглиоксимом в уксуснокислом растворе. Осадок диметилглиоксима никеля помещают в фарфоровый тигель, смачивают азотной кислотой для разрушения диметилглиоксима и сжигают. Остаток после сжигания растворяют в соляной кислоте,

¹ Можно также выделить марганец персульфатом из слабокислого раствора.

выпаривают избыток кислоты, разбавляют водой и определяют никель колориметрическим методом.

Определение малых количеств никеля с предварительным экстрагированием его. При малом содержании никеля (тысячные доли процента и ниже) влияние сопутствующих макрокомпонентов нередко делает невозможным непосредственное определение его методом колориметрирования. Лучшим методом выделения никеля является извлечение его комплексного соединения из водного раствора органическими растворителями, в частности хлороформом.

После переведения навески в раствор никель экстрагируется хлороформом в виде комплексного соединения с диметилглиоксимом из слабоаммиачной среды, содержащей виннокислую соль. Растворимость диметилглиоксима никеля в хлороформе при комнатной температуре составляет около 0,05 мг Ni в 1 мл. Этим способом никель можно отделить от трехвалентного железа, алюминия, кобальта и др. Большие количества марганца мешают полному извлечению никеля, вероятно, вследствие окисления его. Комплексное соединение трехвалентного никеля с диметилглиоксимом хлороформом не извлекается. Мешающее действие марганца можно устранить, восстанавливая его солянокислым гидроксиламинном. Однако при высоком содержании марганца лучше выделять его, как описано выше.

Из органического слоя никель реэкстрагируют разбавленной соляной кислотой и колориметрируют визуальным или фотоколориметрическим способом.

Определение выполняется следующим образом. Навеску силиката 0,5—2 г разлагают плавиковой и серной кислотами (условия разложения — см. стр. 77) и выпаривают до удаления большей части серной кислоты. После охлаждения к остатку приливают 10—15 мл разбавленной соляной кислоты и растворяют соли при кипячении.

При анализе руды навеску сначала обрабатывают соляной кислотой или царской водкой, удаляют азотную кислоту выпариванием с соляной, отфильтровывают нерастворимый остаток; последний озоляют и разлагают плавиковой и серной кислотами, как описано выше. Солянокислые растворы соединяют.

Полученный тем или иным путем раствор переносят в делительную воронку емкостью 100 мл, добавляют 5 мл 20% раствора виннокислого натрия (или сегнетовой соли), нейтрализуют аммиаком по лакмусовой бумаге, добавляют еще несколько капель аммиака, а затем 2—3 мл 1% спиртового раствора диметилглиоксима. Встряхивая полученный раствор с 3—4 мл хлороформа в течение 1—2 мин., экстрагируют диметилглиоксим никеля. При значительном содержании никеля раствор окрашивается в желтый цвет.

Экстракцию повторяют 2—3 раза, сливая каждую порцию хлороформа во вторую делительную воронку, где промывают хлороформенные экстракты раствором аммиака (1:50). При всех операциях необходимо тщательно отделять хлороформ от капелек раствора.

Для реактрракции никеля хлороформенный экстракт 2 раза энергично взбалтывают с 0,5 н. HCl ; солянокислый раствор переводят в мерный цилиндр емкостью 50 мл и колориметрируют как обычно. При очень малых количествах никеля (порядка 1—5 γ) максимум интенсивности окраски достигается через длительный промежуток времени.

Приготовление стандартного раствора

Для приготовления стандартного раствора 0,1 г металлического никеля растворяют в соляной кислоте (1:1) и разбавляют водой до 1 л. Такой раствор содержит в 1 мл 0,0001 г Ni . Титр раствора проверяют весовым методом, выделяя никель диметилглиоксимом.

Стандартный раствор может быть приготовлен также растворением 0,405 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл HCl (1:1) с последующим разбавлением водой до 1 л.

Приготовление шкалы эталонных растворов

В колориметрические трубки из бесцветного стекла емкостью 50 мл отмеряют от 0,2 до 3 мл стандартного раствора соли никеля с интервалом 0,2 мл. Затем в эти трубки прибавляют те же количества реактивов и в том же порядке, что и в трубки с испытуемыми растворами. Максимум интенсивности окраски достигается в течение 10—15 мин. Окраска очень устойчива: в запаянных трубках окрашенные растворы сохраняются в течение двух месяцев. Изменение температуры не влияет ни на устойчивость, ни на интенсивность окраски никелевого комплекса.

2. ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ ПО МЕТОДУ ЧУГАЕВА-БРУНКА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ВЕСОВЫМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ

Весовой метод определения никеля основан на выделении его диметилглиоксимом из нейтральной, слабоаммиачной или слабоуксусной среды в виде красного кристаллического осадка диметилглиоксима никеля.

При осаждении никеля железо и алюминий удерживаются в растворе прибавлением винной или лимонной кислоты, образующей с ними растворимые комплексные соединения. При высоком содержании кальция лучше применять лимонную кислоту, так как виннокислый кальций мало растворим.

О влиянии сопутствующих элементов — см. стр. 405.

Для осаждения никеля обычно применяют 1% спиртовый или 0,5% водный раствор диметилглиоксима. В присутствии больших количеств кобальта, марганца и магния или при высоком содержании никеля лучше осаждать более концентрированным раствором ввиду растворяющего действия спирта на осадок никеля. При осаждении водным раствором лучше применять подогретый раствор осадителя, так как растворимость диметилглиоксима увеличивается с повышением температуры; при осаждении холодным раствором иногда выделяются белые игольчатые кристаллы диметилглиоксима.

Осадок диметилглиоксима никеля отфильтровывают через тигель с пористым дном, высушивают и взвешивают.

Ход анализа. В случае содержания органических веществ или большого количества сульфидов, особенно мышьяка, навеску руды 0,5—2 г осторожно прокалывают и разлагают ее 15—20 мл конц. HCl при нагревании под часовым стеклом. Затем прибавляют 5—10 мл конц. HNO₃, кипятят минут десять, снимают часовое стекло и упаривают раствор досуха. После выпаривания смачивают остаток 5—10 мл HCl, через 5 мин. разбавляют 20—30 мл горячей воды, кипятят, фильтруют и промывают нерастворимый остаток горячей водой, подкисленной соляной кислотой.

Обычно при рядовых анализах руд содержанием никеля в остатке можно пренебречь. Если же руда представляет силикат, плохо разлагаемый кислотами, то нерастворимый остаток озоляют в платиновом тигле и сплавляют с 5-кратным количеством соды. Сплав растворяют в соляной кислоте и выделяют кремниевую кислоту (стр. 81), а фильтрат присоединяют к основному раствору. Нерастворимый остаток можно также разложить в платиновой чашке плавиковой и серной кислотами (с удалением большей части серной кислоты) и присоединить полученный раствор к основному.

Если в пробе присутствуют элементы сероводородной группы, их выделяют из объединенных растворов сероводородом в кислой среде. Затем фильтрат кипятят для удаления сероводорода, окисляют железо и кобальт перекисью водорода или бромной водой и кипячением разрушают окислитель. В том случае, если окислитель не будет удален, диметилглиоксим никеля частично или полностью останется в растворе и окрасит его в винно-красный цвет (стр. 406).

Раствор разбавляют водой до 200—300 мл, прибавляют, смотря по количеству металлов аммиачной группы, 20—30 мл 10% раствора винной кислоты или сегнетовой соли¹ (чтобы удержать в растворе железо и алюминий) и аммиака до слабощелочной реакции. Раствор должен оставаться совершенно прозрачным; если выпадет осадок или раствор помутнеет, — это значит, что прибавлено недостаточное количество винной кислоты. В этом случае осадок или муть растворяют в соляной кислоте, добавляют еще винной кислоты и вновь делают раствор слабоаммиачным. Раствор подкисляют несколькими каплями соляной кислоты, нагревают почти до кипения и по каплям прибавляют 1% спиртовый раствор диметилглиоксима (по 6—8 мл спиртового раствора или по 12—15 мл водного раствора на каждую 0,01 г Ni); затем прибавляют по каплям при помешивании аммиак до отчетливого запаха. При этом выпадает красный кристаллический осадок комплексной соли диметилглиоксима никеля. Следует избегать большого избытка аммиака, так как осадок частично растворяется в нем.

Если никель осаждают в присутствии больших количеств магния,

¹ При высоком содержании кальция следует применять лимоннокислые соли.

марганца и кобальта, осаждение лучше производить из слабоуксуснокислых растворов с добавкой 2—3 г CH_3COONa . При малом содержании никеля осадок образуется не сразу. При больших количествах кобальта, цинка и меди выпадение никеля замедляется — поэтому для полного осаждения смесь оставляют до следующего дня. При рядовых анализах проб, не содержащих значительных количеств кобальта, цинка и меди, осадок отфильтровывают после 20—30-минутного отстаивания и охлаждения и промывают холодной водой.

При значительном содержании железа и алюминия осадок диметилглиоксима никеля следует растворить в соляной кислоте, прибавить немного диметилглиоксима и пересадить аммиаком из горячего раствора, добавив при этом лишь немного винной кислоты. Осадок отфильтровывают через фарфоровый или стеклянный тигель с пористым дном № 3 или 4, промывают холодной водой и высушивают в сушильном шкафу при 110—120° до постоянного веса. Далее взвешивают осадок диметилглиоксима никеля.

Переводный множитель на Ni — 0,2031, на NiO — 0,2586.

Осадок диметилглиоксима никеля можно собрать на взвешенный бумажный фильтр или в тигель Гуча с кружком фильтровальной бумаги. В обоих случаях фильтр должен быть предварительно просушен в течение 2—3 час. при 110—120°.

Осадок можно взвесить в виде закиси никеля. Для этого его фильтруют через обыкновенный беззольный фильтр и промывают холодной водой. Осадок с фильтром помещают в фарфоровый тигель, смачивают фильтр несколькими каплями азотной кислоты для разрушения диметилглиоксима, осторожно озоляют, прокалывают и извешивают в виде закиси никеля. Однако лучше избегать прокалывания осадков и определять никель высушиванием диметилглиоксима никеля.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ (СОВМЕСТНО С КОБАЛЬТОМ) ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Электролиз проводится в аммиачной среде; при этом электролит не должен содержать солей азотной, азотистой и соляной кислот.

Непосредственное выделение никеля (кобальта) электролизом возможно лишь в том случае, если аммиачный электролит не содержит металлов, осаждающихся совместно с никелем. При небольшом количестве железа, алюминия и марганца электролиз можно проводить в присутствии гидроксидов этих металлов. Однако случаи незначительного содержания примесей, в особенности железа, в никелевых рудах относительно редки — поэтому обычно приходится перед осаждением никеля (кобальта) отделить сопутствующие элементы.

Ход анализа. Навеску разлагают кислотами, как обычно, и раствор переводят в сернокислый. После отделения нерастворимого остатка раствор обрабатывают сероводородом. В фильтрате от осадка сульфидов отделяют железо и алюминий гидродитическим путем (стр. 420).

При значительных количествах алюминия он осаждается не полностью вследствие растворения гидроксидов в уксусной кислоте. Но в данном случае это не имеет большого значения, так как электролиз можно вести и в присутствии небольших количеств гидроксидов.

Фильтрат выпаривают до небольшого объема, прибавляют 5—7 г сульфата аммония для повышения электропроводности и избыток аммиака (примерно 25—30 мл NH_4OH уд. веса 0,91). При малых количествах никеля достаточен объем раствора 100 мл, при больших количествах — 250 мл.

Электролиз никеля может быть произведен без перемешивания и с перемешиванием электролита.

При неподвижном электролите пробу оставляют на ночь. При дневной работе для сокращения времени силу тока увеличивают в 2—3 раза, достигая таким образом осаждения в течение 2—3 час. до 0,5 г Ni при 1—2 а.

Подогревание электролита до 50° несколько ускоряет электролиз; но при этом происходит испарение аммиака, — поэтому подогревать раствор не рекомендуется.

Если вести электролиз с перемешиванием электролита, то при соблюдении указанных концентраций и силе тока 3—5 а в течение часа можно осадить 0,5 г Ni.

Если в электролите присутствует кобальт, он осаждается вместе с никелем.

Электрод с осадком металлов никеля и кобальта, не прерывая тока, вынимают из электролита и опускают в стакан с водой, затем выключают ток, ополаскивают катод спиртом, высушивают на воздухе и взвешивают сумму никеля и кобальта.

Осадок металлов, полученных на катоде, растворяют в азотной кислоте (уд. вес 1,4) и выпаривают с соляной кислотой досуха. При растворении можно судить о приблизительном содержании кобальта по цвету раствора: если кобальта много, то раствор в концентрированной соляной кислоте окрашен в сине-зеленый цвет.

Из полученного солинокислого раствора никель следует выделить, так как непосредственному колориметрическому определению его мешает окраска кобальта. Далее никель можно определить весовым или колориметрическим методом, а кобальт — по разности.

Если осадок металлов, выделенный электролизом, состоит главным образом из никеля, то определяют кобальт весовым или колориметрическим методом, а содержание никеля вычисляют по разности.

У. СХЕМЫ ПОЛНОГО АНАЛИЗА НИКЕЛЕВЫХ (КОБАЛЬТОВЫХ) МИНЕРАЛОВ И ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЬ

1. ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ В ХОДЕ АНАЛИЗА

Обычно никель определяют из отдельной навески или аликвотной части раствора. При анализе горных пород, содержащих малые количества никеля, в общем ходе анализа почти весь никель пройдет незамеченным, если все осадки пересаживать дважды. В осадке от аммиака никель отсутствует, в оксалате кальция удерживаются следы его. Небольшое количество никеля осаждается в осадке фосфатов вместе с магнием, основное количество остается в фильтрате от магния.

Если содержание никеля в анализируемом образце невелико, то лучше всего выделить его 1% раствором диметилглиоксима или сульфидом аммония после осаждения суммы полуторных окислов.

Если содержание никеля в анализируемом образце высоко, то железо, алюминий и титан осаждают в виде основных уксуснокислых солей или отделяют пиридином; в последнем случае никель выделяют в виде сульфида из растворов, содержащих соли пиридина, перед осаждением кальция.

2. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ

При анализе никелевых минералов никель (кобальт) и ряд других металлов обычно определяют из одной навески, а остальные определяют производят из отдельных навесок. Но в тех случаях, когда в распоряжении аналитика имеется очень небольшая проба для анализа (0,3—0,5 г), приходится комбинировать определения таким образом, чтобы из одной навески произвести наибольшее число определений. Так, например, определив гигроскопическую воду, эту же навеску далее используют для прямого определения воды или потери при прокаливании. Если минерал содержит карбонаты, двуокись углерода определяют одновременно с химически связанной водой; затем ту же навеску используют в общем ходе анализа.

Ход анализа. Навеску 0,2—0,3 г вносят в лодочку и определяют гигроскопическую воду высушиванием в термостате при 105° до постоянного веса. Лодочку взвешивают в пробирке с притертой пробкой. Затем лодочку с навеской помещают в кварцевую трубку (стр. 11) и определяют химически связанную воду и двуокись углерода.

Далее содержимое лодочки переносят в фарфоровую чашку, растворяют в соляной кислоте, упаривают раствор до получения влажной массы солей, прибавляют 2—3 мл раствора желатинны и выделают кремневую кислоту (стр. 83). Осадок прокалывают, взвешивают, обрабатывают плавиковой кислотой с несколькими каплями серной, упаривают досуха, прокалывают и взвешивают остаток; до убыли в весе вычисляют процентное содержание кремнезема. Остаток в тигле после удаления кремневой кислоты сплавляют или растворяют и присоединяют к основному раствору.

В растворе осаждают сероводородом сульфиды тяжелых металлов, фильтруют и промывают. Осадок может служить для определения меди. Мышьяк и сурьму определяют из отдельной навески. Фильтрат после отделения сульфидов кипятят для удаления сероводорода, окисляют железо перекисью водорода или азотной кислотой и кипячением кипячением удаляют перекись водорода. Осаждают сумму гидроокисей аммиаком; осадок растворяют в соляной кислоте и проводят отделение суммы полугорючих окислов гидролизом уксуснокислых солей или проводят отделение их иридием (стр. 120). Осадок прокалывают и взвешивают; в этом осадке определяют железо.

К фильтрату прибавляют раствор солей иридия и сероводородом осаждают никель и кобальт в виде кристаллических сульфидов (стр. 122). В фильтрате после удаления сероводорода кипячением определяют кальций и магний обычными методами. Осадок кристаллических сульфидов никеля и кобальта растворяют в соляной и азотной кислотах, упаривают досуха, сухой остаток смачивают соляной кислотой и по цвету раствора судят ориентировочно о коли-

чество кобальта. Если его много, то из аликвотной части раствора осаждают кобальт 2-нитрозо-2-нафтолом, пересаждают, осторожно сжигают, восстанавливают водородом в тигле Розе и взвешивают в виде металла. Если кобальта немного, то лучше выделить его нитритом калия и выделить в виде кобальтнитрита калия. В том случае, когда содержание кобальта очень мало, выделенный нитритом осадок следует растворить в соляной кислоте и колориметрически определить кобальт.

В другой аликвотной части раствора выделяют никель диметилглиоксимом и определяют его весовым или колориметрическим методом (в зависимости от содержания никеля). Из оставшегося материала определяют серу, мышьяк и сурьму. Навеску осторожно разлагают азотной кислотой с хлоратом калия (стр. 180) и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой и вновь выпаривают досуха. Затем растворяют сухой остаток в соляной кислоте, разбавляют горячей водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. В подогретом до кипения фильтрате осаждают серную кислоту горячим раствором хлорида бария. Осадок сульфата бария отфильтровывают, промывают, прокалывают и взвешивают.

Для определения мышьяка и сурьмы навеску обрабатывают азотной и соляной кислотами, затем выпаривают с серной кислотой до появления ее паров. Разбавляют водой, отфильтровывают нерастворимый остаток, к фильтрату добавляют двойной объем концентрированной соляной кислоты и насыщают раствор сероводородом. Осадок сульфиды мышьяка отфильтровывают, промывают, растворяют в азотной кислоте, выпаривают раствор с серной кислотой до появления ее паров и определяют мышьяк объемным методом.

Фильтрат сильно разбавляют водой и сероводородом осаждают сульфид сурьмы. Отфильтровывают осадок, промывают и помещают вместе с фильтром в раствор серной кислоты, нагревают до полного просветления раствора, охлаждают, разбавляют водой, прибавляют соляную кислоту и титруют сурьму броматом или перманганатом калия (стр. 515).

Анализ мышьяково-никелевых минералов — см. анализ кобальто-мышьяковых минералов (стр. 133).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А. К. Ж. *анал. хим.*, III, 284 (1948).
2. Бакланова К. А. Методы ускоренного анализа железных, никелевых и марганцевых руд. Гостеоиздат, 1951.
3. Звенигородская В. М. Методы определения кобальта и марганца. Гостеоиздат, 1946.
4. Лурье Ю. Ю., Галъ Э. М. *Зав. лаб.*, VIII, 353 (1939).
5. Малюга Д. П. Ж. *анал. хим.*, I, 176 (1946).
6. Малюга Д. П. Ж. *анал. хим.*, II, 323 (1947).
7. Сочеванов В. Г. *Бюллетень ВИМС*, № 7, 1 (1948).
8. Фалеев П. В. *Зав. лаб.*, VIII, 381 (1939).
9. Шербakov В. Г., Холчева Т. С. *Зав. лаб.*, IX, 827 (1940).
10. Шербов Д. П. *Зав. лаб.*, № 12, 1939 (1949).

КОБАЛЬТ И ЕГО РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кобальт редко встречается в природе в значительных скоплениях; он является постоянным спутником никеля и почти всегда содержится в никелевых минералах подобно тому, как никель — в кобальтовых. Для собственно кобальтовых минералов особенно характерна связь с мышьяком: *кобальтовый блеск* CoAsS , *шмальтин* CoAs_2 , *эритрин* (кобальтовый цвет) $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Кобальт является частой примесью марганцовых руд. *Асболоан* $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ содержит до 15% Co.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ КОБАЛЬТОВЫХ РУД

Сульфидные руды разлагают азотной и соляной кислотами или осторожно обжигают для удаления большей части серы и мышьяка, а затем растворяют в соляной кислоте или царской водке. При обработке руд царской водкой или соляной кислотой в нерастворимом остатке, по опыту лаборатории ВСЕГЕИ, кобальт остается в количествах, не превышающих тысячных долей процента. Силикаты обрабатывают плавиковой и серной кислотами. Руды, не разлагаемые кислотами, например хромиты, сплавляют в железных тиглях или стеклянных пробирках либо с щелочами и перекисью натрия, либо с щелочами и селитрой.

III. ОБЗОР МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Очень чувствительной качественной реакцией на кобальт является окраска образующегося хлорида. При прибавлении нескольких капель концентрированной соляной кислоты к остатку после разложения руды получается характерное синее или зеленое окрашивание раствора, исчезающее при разбавлении. Если количество кобальта значительно, то при разбавлении синяя окраска переходит в розовую.

Другой чувствительной качественной реакцией на кобальт является реакция образования роданидного комплекса. Последний в среде ацетона или эфира имеет интенсивное синее окрашивание.

Образование окрашенных роданидов железа и меди предупреждается прибавлением хлорида олова. По интенсивности окраски роданидного комплекса кобальта можно ориентировочно судить о его содержании в руде и в соответствии с этим наметить ход анализа.

Количественно кобальт может быть определен колориметрическим и объемным методами без отделения от сопутствующих элементов.

Из колориметрических методов определения кобальта мы приводим роданидный и фотоколориметрический, основанный на образовании комплексного соединения с нитрозо-Р-солью. Колориметрические методы применяются при содержании кобальта до 1%. Предварительное выделение кобальта требуется только при очень высоком содержании сопутствующих элементов и при анализах повышенной точности (арбитражных).

Объемный потенциометрический метод — титрование раствором $K_3[Fe(CN)_6]$ — дает хорошие результаты при содержании кобальта не ниже десятых долей процента (0,3—0,5%). Мышьяк, окисленный до пятивалентного, определению не мешает.

Лучшим методом выделения кобальта из растворов является нитритный метод, видоизмененный П. В. Фалеевым [8]. Метод основан на осаждении кобальта нитритом калия из уксуснокислого раствора в виде желтого кристаллического осадка состава $2K_2[Co(NO_2)_4] \cdot 3H_2O$; при осаждении в присутствии натриевых солей калий частично замещается натрием. Этим методом тысячные доли процента кобальта могут быть отделены от десятков процентов меди, никеля, железа и др. Осаждению кобальта мешает мышьяк; алюминий при высоком содержании замедляет выделение кобальта. Определение кобальта, выделенного в виде нитрита, может быть выполнено весовым или колориметрическим методом (в зависимости от его содержания). Выделение кобальта в виде нитрита рекомендуется для арбитражных анализов [4].

Кроме нитритного метода, кобальт может быть выделен осаждением α -нитрозо-8-нафтолом. Совместно с никелем кобальт выделяют сульфидом аммония и электролитическим путем в виде металла.

Все эти методы требуют предварительного отделения металлов сероводородной группы и полного или частичного отделения элементов группы полуметаллов; таким образом, подготовка растворов в этих случаях примерно одинакова. Перечисленные методы выделения имеют применение в основном при полных анализах и единичных определениях кобальта.

Весовым путем кобальт может быть определен в виде кобальтинитрита калия $K_2[Co(NO_2)_4]$, закись-окиси Co_2O_3 , сульфата $CoSO_4$ и в виде металла. Подробнее об этих методах см. ниже (стр. 424).

IV. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

1. ВЫДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА НИТРИТНЫМ МЕТОДОМ [8]

Осаждение кобальта нитритом калия производят из растворов, содержащих 8—10% CH_3COOH при большом избытке осадителя.

Если концентрация уксусной кислоты недостаточна, при стоянии растворов начинается гидролиз солей железа, раствор делается вязким, пенится и поднимается вверх. В этих случаях следует подкислить раствор соляной кислотой, после растворения коллоидного осадка нейтрализовать избыток кислоты и повторить осаждение при более высокой концентрации уксусной кислоты. Чтобы не вводить больших количеств солей щелочных металлов, в лаборатории ВСЕГЕИ вместо нейтрализации избытка соляной кислоты большую часть ее удаляют выпариванием и переводят раствор в уксуснокислый добавлением избытка ацетата калия.

Ход анализа. Навеску руды 0,3—2 г растворяют в азотной и соляной кислотах с последующим двукратным выпариванием с соляной кислотой до полного удаления азотной. В том случае если руда является мышьяковистой или сульфидной, навеску предварительно осторожно прокалывают для удаления большей части мышьяка и серы, а затем обрабатывают при нагревании 10—15 мл HCl , содержащей соль гидразила (0,3—0,5 г), для удаления остатков мышьяка.

Раствор упаривают до сиропообразной консистенции, разбавляют горячей водой, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его. К раствору, занимающему объем 25—35 мл, добавляют ацетат калия, затем уксусную кислоту до концентрации 8—10% и равный объем 50% раствора нитрита калия,¹ нейтрализованного уксусной кислотой. Оставляют раствор на 24 часа, время от времени помешивая его, после чего отфильтровывают осадок через фильтр малого диаметра и промывают 2—3 раза водой, содержащей немного уксусной кислоты и нитрита калия. Осадок кобальтинитрита калия окрашен в светложелтый цвет; малейшие примеси железа отражаются на цвете осадка. Колориметрическому определению кобальта примеси не мешают.

Для весового определения кобальта осадок растворяют в небольшом количестве соляной кислоты, выпаривают кислоту почти досуха и повторяют отделение нитритом калия из объема 10—25 мл.

2. ПОДГОТОВКА РАСТВОРА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Подготовка раствора для выделения кобальта требует отделения металлов сероводородной группы и группы полуторных окислов.

¹ Если не предполагается весовое определение в виде $\text{K}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4$, нитрит калия может быть заменен нитритом натрия.

Раствор нитрита калия или натрия готовят растворением 50 г соли в 100 мл воды с последующим подкислением 5 мл CH_3COOH .

Если из металлов сероводородной группы присутствует только мышьяк, он может быть удален в виде летучего соединения. Большая часть мышьяка, находящегося в виде арсенидов или сульфидов, отгоняется при прокаливании навески. Для отгонки мышьяка из окисленных руд может быть применено прокалывание навески с серой или пиритом, описанное на стр. 554. Удаление мышьяка растворением прокаленной навески в соляной кислоте, содержащей соль гидразина, описано выше (стр. 418).

Если в руде присутствуют другие металлы сероводородной группы или если мышьяк и кобальт определяются из одной навески, обычно прибегают к осаждению сероводородом. Кроме того, мышьяк и кобальт могут быть определены из одной навески после отгонки мышьяка (в виде хлорида) или после осаждения его магниезиальной смесью в присутствии уксусной кислоты.

Отделение металлов сероводородной группы

Сернокислый или солянокислый раствор насыщают сероводородом при концентрации кислоты не ниже 1 : 5, чтобы полностью выделить мышьяк, после чего разбавляют раствор до концентрации 1 : 20 и выделяют остальные металлы группы сероводорода. Для лучшей коагуляции осадка полезно сначала насытить раствор сероводородом на холоду, затем нагреть почти до кипения и дать охладиться, не прекращая тока сероводорода. После отстаивания осадок стфильтровывают и промывают сероводородной водой, подкисленной серной или соляной кислотой. Фильтрат кипятят до удаления сероводорода и окисляют железо перекисью водорода или бромной водой.

Отделение металлов группы полуторных окислов

Отделение металлов группы полуторных окислов может быть выполнено осаждением трехвалентных металлов (и титана) пиридином, гидролизом уксуснокислых или янтарнокислых солей, а также при помощи окиси цинка.

При осаждении пиридином полное отделение достигается однократной операцией. Препятствием к применению этого метода для массовых анализов служит неприятный запах пиридина.

Отделение гидролизом уксуснокислых солей применяется, как и осаждение пиридином, главным образом при полных анализах. Метод этот является трудоемким, требует тщательного выполнения и известного навыка при проведении нейтрализации.

Осаждение окисью цинка — быстрый и технически доступный метод; однако следует иметь в виду, что при однократном осаждении разделение является не вполне количественным.

Отделение металлов группы полуторных окислов аммиаком, даже при повторном осаждении, не приводит к количественному разделению.

Отделение при помощи пиридина. Пиридин является слабым основанием и действие его аналогично аммиаку. Предложенный Э. А. Остроумовым [21] метод отделения основан на том, что пиридин осаждает железо, алюминий, хром, титан и цирконий в виде гидроокисей, тогда как марганец, никель и кобальт образуют с пиридином растворимые комплексные соединения.

Навеску руды растворяют в царской водке и дважды выпаривают с соляной кислотой. Не отделяя нерастворимого остатка, выделяют сероводородом металлы, осаждаемые им в кислом растворе. Фильтрат кипятят для удаления сероводорода, железо окисляют перекисью водорода или бромной водой и кипятят раствор для удаления избытка окислителя.

К солянокислому раствору, содержащему железо, алюминий, хром, титан, цирконий, марганец, кобальт, никель, кальций, магний и др., прибавляют 5—10 г NH_4Cl на каждые 100 мл раствора, затем нейтрализуют аммиаком до появления мути, которую растворяют прибавлением нескольких капель соляной кислоты. Раствор нагревают до кипения и производят осаждение железа, алюминия, титана, хрома и др., прибавляя по каплям 20% раствор пиридина до появления запаха, после чего добавляют еще 10—20 мл 20% раствора пиридина, дают раствору вскипеть и оставляют на водяной бане до полной коагуляции осадка. Необходимо следить за тем, чтобы в реакционной смеси все время был некоторый избыток пиридина. После отстаивания раствора его фильтруют горячим и промывают осадок горячим 3% раствором NH_4NO_3 , содержащим несколько капель пиридина. Из фильтрата никель и кобальт удобнее всего выделять в виде кристаллических сульфидов сероводородом в присутствии солянокислого пиридина (стр. 422).

Отделение гидролизом уксуснокислых или янтарнокислых солей. Основную массу кобальта отделяют осаждением полуторных оксидов аммиаком в присутствии хлорида аммония. Для выделения кобальта, увлеченного осадком, его переосаждают гидролитическим путем.

После отделения металлов сероводородной группы и окисления железа раствор нагревают до кипения, добавляют 2—3 г NH_4Cl и обрабатывают избытком аммиака. Выделившийся осадок полуторных оксидов отфильтровывают и промывают 2—3 раза горячим 0,5% раствором NH_4Cl . Затем осадок растворяют в соляной кислоте. Раствор осторожно нейтрализуют аммиаком до перемены цвета, после чего прибавляют насыщенный раствор карбоната аммония до появления мути. Муть растворяют в 5—6 мл 10% CH_3COOH и прибавляют раствор до 400—500 мл. При нагревании раствора выпадает осадок основных солей. Для полноты осаждения прибавляют 1—2 г нейтрального ацетата или янтарнокислого аммония (натрия), кипятят 1—2 мин. и дают отстояться. Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой, содержащей уксусно- или янтарнокислый аммоний.

Если нейтрализация проведена правильно и соблюдены указанные концентрации растворов, то осадок свободен от кобальта. При значительных количествах алюминия его осаждение является неполным вследствие частичного растворения гидрооксида алюминия в уксусной кислоте. В этом случае фильтрат выпаривают до небольшого объема, нейтрализуют избыток уксусной кислоты аммиаком и отфильтровывают выпавший добавочный осадок гидрата окиси алюминия. Этот осадок свободен от кобальта.

Отделение при помощи окиси цинка. После выделения металлов сероводородной группы и окисления железа раствор нагревают до 70—80° и прибавляют небольшими порциями окись цинка, взмученную в воде, до полного свертывания осадка полутвердых окислов. Не следует прибавлять большого избытка окиси цинка. После отстаивания осадка его отфильтровывают и промывают горячей водой. При большом содержании кобальта в пробе осадок смывают струей воды обратно в стакан или колбу, в которой производилось осаждение, фильтр промывают минимальным количеством соляной кислоты (1:3) и горячей водой, после чего осадок растворяют и повторяют осаждение окисью цинка.

3. ВЫДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА α -НИТРОЗО- β -НАФТОЛОВЫМ МЕТОДОМ

α -Нитрозо- β -нафтол выделяет из растворов, содержащих разбавленные минеральные кислоты, кобальт в виде темнокрасного осадка состава $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3$. Этот метод выделения кобальта, как и электролитический метод, требует предварительного отделения железа и некоторых элементов сероводородной группы. Вместе с кобальтом α -нитрозо- β -нафтолом осаждаются: железо, медь, висмут, молибден, хром, цирконий, титан, ванадий, олово и др. Не осаждаются: цинк, алюминий, мышьяк, сурьма, кальций, магний. Сульфаты и аммонийные соли не мешают осаждению. Если содержание никеля превышает содержание кобальта, осадок α -нитрозо- β -нафтола кобальта следует осторожно прокалить, растворить в соляной кислоте и переосадить.

Ход анализа. Навеску руды разлагают, как обычно. Осаждению кобальта мышьяк не мешает. Другие металлы сероводородной группы нужно отделить (стр. 419). В фильтрате после окисления железа осаждают полутвердые окислы одним из методов, описанных выше.

Полученный фильтрат разбавляют водой до 300 мл, подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции, нагревают до 60—70° и осаждают кобальт небольшим избытком свежеприготовленного 1% раствора α -нитрозо- β -нафтола в горячей 50% CH_3COOH . Осадку дают осесть и прибавляют еще некоторое количество реагента (проба на полноту осаждения). Осадок оставляют на 2—3 часа в теплом месте и сливают раствор через бумажный беззольный фильтр или, что лучше, через тигель Гуча; затем осадок, промытый

декантацией, переносят на фильтр и окончательно промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой.

Далее осадок переносят в тигель и сушат, присыпая сверху небольшим количеством шпательной кислоты, чтобы воспрепятствовать внезапному воспламенению, после чего медленно сжигают и прокаливают. При прокаливании получается закись-окись кобальта, приблизительно отвечающая составу Co_2O_3 .

Так как продукты разрушения α -нитрозо- β -нафтола очень едки, сжигание осадка следует производить под тягой.

4. ВЫДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

При электролитическом выделении кобальта следует отделить сероводородную и аммиачную группы металлов одним из указанных методов. Отделение необходимо производить из сернокислых растворов, чтобы электролит не содержал хлоридов, а также солей азотной и азотистой кислот. Детальное описание предварительного отделения элементов, мешающих определению, и последующего электролитического выделения суммы никеля и кобальта приведено в разделе «Никель и его руды»; там же указан дальнейший ход анализа для случаев преобладания того или другого из осаждаемых металлов. При невысоком содержании никеля и кобальта оба элемента можно определить колориметрическим путем из аликвотных частей раствора.

5. ВЫДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ВИДЕ СУЛЬФИДА

Действием сероводорода из солянокислого раствора выделяют металлы сероводородной группы. Осадок отфильтровывают, фильтрат кипятят для удаления сероводорода, окисляют железом перекись водорода или бромной водой, затем кипячением удаляют избыток окислителя. В растворе осаждают гидролитическим путем сумму полуторных окислов (стр. 420). В фильтрате осаждают кобальт (никель) сульфидом аммония. Осадку дают отстояться, фильтруют и промывают раствором сульфида аммония, после чего осторожно сжигают, растворяют в соляной кислоте и выделяют кобальт- α -нитрозо- β -нафтолом или нитритом калия.

Выделение кобальта (никеля) сульфидом аммония имеет ряд существенных недостатков: осадки сульфидов выделяются в аморфном состоянии и обладают большой адсорбционной способностью, фильтрование протекает медленно, сульфиды на фильтре частично окисляются, а при промывании образуются коллоидные растворы, легко проходящие через фильтр.

Наиболее удобным является метод выделения сульфидов кобальта (никеля) в кристаллической форме, предложенный Э. А. Остроумовым [21]. Осадки кристаллических сульфидов легко фильтруются, промываются и на воздухе почти не окисляются. Кроме того, полное отделение кобальта от марганца достигается за один прием, без переосаждения. Метод основан на том, что сероводород из раствора, содержащего пиридин, выделяет сульфиды кобальта (никеля) в кристаллическом состоянии. Полуторные

окислы предварительно отделяют пиридином, а в фильтрате выделяют кобальт и никель действием сероводорода в присутствии солянокислого пиридина.

Ход анализа. Разложение навески руды, выделение тяжелых металлов и осаждение полутвердых окислов пиридином описаны выше. Фильтрат нагревают до кипения, прибавляют солянокислый пиридин¹ и насыщают раствор сероводородом при частом перемешивании, продолжая нагревание около 2—3 мин. Затем прекращают нагревание раствора и продолжают пропускание сероводорода в течение 10—15 мин.² Кристаллический сульфид кобальта (никеля) отфильтровывают через фильтр (красная лента) и промывают осадок сероводородной водой с несколькими каплями пиридина. Сульфид кобальта (никеля) сжигают или растворяют в азотной кислоте, после чего выпаривают с соляной кислотой досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой и, судя по окраске раствора о количестве кобальта, выбирают тот или иной метод его выделения и определения.

V. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Кобальт в большинстве случаев определяют из отдельной навески или из аликвотных частей раствора без предварительного выделения сопутствующих элементов. Выбор метода количественного определения кобальта зависит, прежде всего, от содержания его в анализируемом растворе. Наиболее быстрым является колориметрический метод, незаменимый для определения малых количеств кобальта (сотые и тысячные доли процента). При очень высоком содержании меди, никеля и железа в анализируемой руде, а также для повышения точности колориметрического определения можно предварительно выделить кобальт нитритным методом.

Потенциометрический метод определения кобальта удобен для серийных анализов богатых руд и концентратов. Метод ненадежен при высоком содержании железа в пробе и малом содержании кобальта (ниже 0,5%).

Выделение кобальта нитритным методом обеспечивает наиболее точные результаты, в особенности при высоком содержании сопутствующих элементов; однако этот метод требует много времени. Определение кобальта в выделенном осадке может проводиться весовым или колориметрическим путем. Весовое определение в виде $K_2[Co(NO_2)_6]$ может применяться для определения очень малых

¹ Солянокислый пиридин получают путем нейтрализации 0,5 мл соляной кислоты (уд. вес 1,12), разбавленной 20—25 мл воды, чистым пиридином до оранжевой окраски по метиловому красному.

² В присутствии больших количеств марганца длительное пропускание сероводорода может привести к выделению марганца. Если же прибавить двойное или тройное (против указанного) количество солянокислого пиридина, выделение марганца при длительном пропускании сероводорода не наблюдается.

количеств кобальта (тысячные доли процента); метод этот менее удобен при содержании кобальта выше 10%. Достоинством метода является его наглядность — даже небольшие загрязнения изменяют цвет осадка.

Весовые методы определения кобальта в виде закись-окиси или металла применяют обычно при полных анализах после отделения кобальта α -нитрозо- β -нафтолом, сульфидом аммония или электролитическим путем. Взвешивание в виде Co_2O_3 допустимо при невысоком содержании кобальта ввиду неопределенности состава осадка, почти всегда частично содержащего CoO . Более точные результаты получаются при переводе окиси кобальта в сульфат выпариванием с серной кислотой и взвешивании в виде CoSO_4 . При больших количествах кобальта лучше всего взвешивать его в виде металла после прокаливании окиси в струе водорода или выделения электролитическим путем.

1. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Нитритный метод определения кобальта

При нитритном методе весовой формой является кобальтинитрит калия. Для того чтобы обеспечить постоянный состав осадка, следует ввести большой избыток солей калия и не применять солей натрия. Обычно рекомендуется нейтрализовать избыток минеральной кислоты поташом. В лаборатории ВСЕГЕИ предпочитают не вводить поташа, так как при этом получают более загрязненные железом осадки. Главную массу минеральной кислоты рекомендуется удалять выпариванием и переводить раствор в уксуснокислый добавлением уксусной кислоты.

Осаждение кобальта нитритом калия производят, как указано выше. Если осадок кобальтинитрита не имеет чисто желтого цвета, его растворяют в соляной кислоте, раствор выпаривают досуха, разбавляют водой до 15—20 мл, фильтруют через тот же фильтр, если есть нерастворившиеся частицы, и повторяют осаждение нитритом калия. Осадок отфильтровывают через высушенный и взвешенный стеклянный или фарфоровый тигель с пористым дном № 4, промывают водой, подкисленной уксусной кислотой, и сушат в сушильном шкафу при 105—110°.

Переводный множитель на Co — 0,1308, на CoO — 0,1657.

Определение кобальта в виде Co_2O_3

Кобальт первично выделяется в форме сульфида или соединения с α -нитрозо- β -нафтолом. Полученные соединения кобальта осторожно озоляют, прокаливают и взвешивают образовавшуюся закись-окись кобальта.

Этот метод применяется при полных анализах минералов, когда кобальт выделяют по ходу анализа.

Определение кобальта в виде металла

Сульфид кобальта или его соединение с α -нитрозо- β -нафтолом озоляют, прокалывают, восстанавливают при нагревании водородом в тигле Розе и взвешивают в виде металла.

В виде металла кобальт определяется также при выделении его электролизом на платиновом катоде (стр. 412).

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Среди большого числа колориметрических методов определения кобальта [2, 28, 5, 10] наибольшим распространением пользуется роданидный метод, обладающий достаточной чувствительностью и не требующий дефицитных реактивов.

Самым чувствительным методом является определение кобальта с помощью нитрозо-Р-соли.

Роданидный метод определения кобальта

Метод основан на образовании в нейтральной или слабокислой среде комплексной соли роданида кобальта $(\text{NH}_4)_2 [\text{Co}(\text{CNS})_4]$, окрашивающей раствор в интенсивно голубой цвет. Так как в водном растворе комплекс сильно диссоциирует, определение производят в присутствии неводных растворителей (спирта или ацетона). При очень малых количествах кобальта окрашенное соединение можно экстрагировать амиловым спиртом или эфиром.

Небольшие количества никеля не мешают определению. Окраска роданида железа устраняется добавлением фторида или пирофосфата натрия. Для устранения влияния меди ее восстанавливают сульфитом натрия. Образующийся осадок роданида одновалентной меди $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ не мешает колориметрированию.

Устранение мешающих элементов при помощи фторида позволяет с хорошей воспроизводимостью определять кобальт при содержании его от тысячных до десятых долей процента. Недостатком применения фторида является разъедание стенок колориметрических трубок (цилиндров); поэтому не следует долго оставлять колориметрируемые растворы в трубках. Поверхность стенок трубок частично можно восстановить промыванием их смесью плавиковой и серной кислот.

Устранение мешающих элементов при помощи пирофосфата требует более точной дозировки реактивов и тщательного выполнения, так как кислотность колориметрируемого раствора и количество пирофосфата играют значительную роль. При этом величина pH среды должна быть не ниже 7, а отношение количеств пирофосфата и железа не более 9 : 1 или 8 : 1. При больших количествах пирофосфата он вступает в реакцию с кобальтом и препятствует образованию роданида кобальта.

Подготовка пробы к колориметрическому определению. Определение может производиться либо непосредственно после перевода навески в раствор (или из аликвотной части раствора) без отделения сопутствующих элементов, либо в осадках, выделенных одним из методов, описанных выше. В последнем случае полученный тем или иным путем осадок растворяют в соляной кислоте, упаривают до сиропа и разбавляют водой до 10—15 мл.

Если же производят прямое колориметрическое определение без выделения кобальта из раствора, то навеску тонкорастертой руды от 0,3 до 2 г (в зависимости от содержания кобальта) разлагают кислотами. В случае наличия в породе органических веществ или большого количества сульфидов, особенно мышьяка, рекомендуется осторожно прокалить навеску в фарфоровом тигле.

Навеску или остаток после прокалывания переносят в стакан и обрабатывают 10—20 мл конц. HCl при нагревании под часовым стеклом в течение 10—15 мин., прибавляют 5—10 мл конц. HNO₃, кипятят примерно 10 мин., снимают часовое стекло и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток смачивают 10—15 мл HCl и повторяют выпаривание. Затем сухой остаток вновь смачивают 1—3 мл HCl и выпаривают раствор до сиропообразного состояния. Прибавляют 7—10 мл горячей воды для растворения солей и определяют кобальт колориметрическим методом с применением фторида или пирофосфата.

Определение с помощью фторида. При применении фторида к раствору, не отфильтровывая нерастворимого остатка, прибавляют 1—2 г NH₄Cl, 3—5 г NH₄SCN (или роданида щелочного металла); затем при помешивании прибавляют по каплям насыщенный раствор фторида натрия до полного обесцвечивания окраски роданида железа. Если в руде мало железа, прибавляют 2—3 капли раствора соли окисного железа. Если раствор остается буроватым и не обесцвечивается от прибавления фторида, прибавляют несколько капель 20% раствора Na₂SO₃ для восстановления меди.

Далее раствор переносят в колориметрические трубки (цилиндры), прибавляют равный объем ацетона¹ или тройной объем этилового спирта и сравнивают голубую окраску со шкалой эталонных растворов. Сравнение более интенсивных окрасок (отвечающих содержанию кобальта более 0,1%) производят из аликвотных частей основного раствора.

Если первоначальный раствор содержал много минеральной кислоты, то вместо голубой окраски получается зеленоватая, которую нельзя устранить; поэтому определение повторяют, проводя более тщательную нейтрализацию.

Для разбавления и уравнивания растворов при колориметрировании в трубках (цилиндрах) служит смесь из 5% раствора рода-

¹ Ацетон часто содержит воду, особенно после регенерации. В таких случаях следует приливать его в несколько большем объеме.

ида и равного объема ацетона или 5% раствора роданида и тройного объема спирта.

Приготовление стандартного раствора соли кобальта

Растворяют 0,4037 г днажды перекристаллизованного $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или 0,1772 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды. 1 мл раствора соответствует 0,0001 г Co.

Приготовление шкалы эталонных растворов

В трубки (цилиндры) для колориметрирования отмеривают из бюретки от 0,5 до 6 мл (с интервалом 0,5 мл) стандартного раствора соли кобальта. Затем в каждую трубку прибавляют 1—2 г NH_4Cl , 3—5 г NH_4SCN , 10 мл воды и равный объем ацетона или тройной объем спирта и доливают до метки смесью роданида и ацетона (спирта). Шкалой можно пользоваться в течение нескольких дней. При применении роданида калия или натрия устойчивость шкалы значительно повышается (до полутора месяцев).

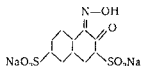
Определение с помощью пирофосфата. В случае применения пирофосфата [3] для связывания железа разложение руды производят обычным образом. Получающийся сухой остаток смачивают 1—3 мл HCl , выпаривают до сиропообразного состояния, растворяют соли в минимальном количестве горячей воды и, не отфильтровывая пераставляемого остатка, нейтрализуют раствор аммиаком. Затем прибавляют 1—2 г сухого хлорида аммония и 0,1 г роданида калия или натрия. Раствор при этом окрашивается в бурокрасный цвет.

Если содержание железа в пробе незначительно, прибавляют 1—2 капли раствора соли окисного железа. После этого при помешивании прибавляют из бюретки теплый 8% раствор $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ до полного исчезновения окраски и отмечают объем израсходованного пирофосфата натрия. При этом раствор становится молочно-белым, а в присутствии меди окрашивается в буроватый цвет. В последнем случае прибавляют по каплям 20% раствор Na_2SO_3 для восстановления меди. После этого добавляют 3—5 г NH_4SCN и менее половинного количества введенного ранее пирофосфата натрия. В результате раствор должен иметь слабоокисную реакцию. Не следует приливать большого избытка пирофосфата натрия.

После этого кобальт определяют колориметрическим методом.

Определение кобальта с помощью нитрозо-Р-соли [10]

Нитрозо-Р-соль является нитрозопроизводным 2,3,6-нафтолдисульфоната натрия



и образует с кобальтом в уксуснокислой среде комплексное соединение, окрашивающее раствор в красный цвет.

Измерение окраски раствора можно производить как визуальным, так и фотоколориметрическим путем. При малых количествах

кобальта (10—20 γ в объеме 100 мл) визуальное колориметрирование затруднено вследствие дополнительного желтого окрашивания раствора избытком нитрозо-Р-соли. Фотоколориметрическое определение с применением зеленого светофильтра позволяет определять кобальт при содержании его в пробе от 0,001 до 1%.

Окрашенные соединения с нитрозо-Р-солью образуют также медь, никель и двухвалентное железо. Однако эти соединения разрушаются при кипячении с азотной кислотой, в отличие от комплексного соединения кобальта. По данным Д. П. Малюга [5, 6] 0,01 мг Со можно определять в присутствии 5 мг Си, 5 мг Ni и 100 мг Fe. При более высоком содержании меди, никеля и железа рекомендуется увеличить вдвое количество нитрозо-Р-соли (применять 0,2% раствор вместо 0,1%) [34].

Ход анализа. Навеску руды 0,2—1 г разлагают смесью 10—20 мл HCl и 5 мл HNO₃. Если руда богата сульфидами, рекомендуется предварительно обжечь ее. После разложения пробы добавляют 5—10 мл H₂SO₄ (1:1), выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, добавляют 5—10 мл воды и снова выпаривают для полного удаления азотной кислоты. Затем прибавляют 30—50 мл воды, кипятят до растворения сульфатов, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 100—200 мл и доводят до метки водой.

При определении очень малых количеств кобальта (тысячные доли процента) в силикатных породах навеску 3—5 г разлагают плавиковой и серной кислотами и раствор выпаривают до получения влажной массы солей. Затем сульфаты растворяют в кипящей воде и переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл.

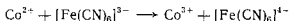
Аликвотную часть полученного раствора нейтрализуют аммиаком (1:1) до выпадения осадка гидроокисей. Осадок растворяют, добавляя 1—2 капли H₂SO₄ (1:1), затем прибавляют 5 мл 50% раствора CH₃COONa, подогревают раствор до выпадения осадка гидроокисей и кипятят в течение 1—2 мин. Не отфильтровывая осадка, прибавляют из бюретки 5 мл 0,1% водного раствора нитрозо-Р-соли и повторяют кипячение, после чего добавляют 5 мл HNO₃ (1:1) и снова кипятят в течение 2—3 мин. При этом осадок растворяется и окраска комплексного соединения кобальта становится заметной. Полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 50—100 мл, разбавляют водой до метки, перемешивают и колориметрируют визуальным или фотоколориметрическим путем. В последнем случае применяют зеленый светофильтр, имеющий максимум пропускания в интервале 520—530 мμ. При малых количествах кобальта следует применять только фотоколориметрический метод, учитывая при этом окраску фона.

Для построения калибровочной кривой отмеривают в колбочки емкостью 50 мл различные количества типового раствора соли кобальта, содержащего 0,1 мг Со в 1 мл, добавляют 10 мл воды, ней-

трализируют аммиаком до появления запаха и подкисляют серной кислотой (1:1). Затем прибавляют растворы ацетата натрия, нитрозо-Р-соли и азотной кислоты в тех же количествах и в тех же условиях, как и при анализе пробы. Так же готовится и холостая проба. При малом содержании кобальта (2—50 γ) пользуются кюветой с толщиной слоя 5 см, при большем содержании кобальта (0,01—0,1 мг) — с толщиной слоя 2 см.

3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

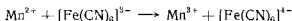
Потенциометрическое определение кобальта основано на окислении его в щелочной среде феррицианидом калия по реакции



В присутствии избытка аммиака ион трехвалентного кобальта образует устойчивый комплекс, окрашивающий растворы в вишнево-красный цвет.

Определению кобальта не мешают никель, медь и пентавалентный мышьяк. Трехвалентное железо мешает определению вследствие легкой адсорбируемости кобальта осадком гидроксида железа. Влияние железа можно устранить добавлением лимоннокислых солей. Ввиду того, что лимоннокислое железо способствует окислению кобальта кислородом воздуха, особенно при повышенной температуре, рекомендуется титруемый раствор охлаждать, а раствор феррицианида калия прибавлять с избытком, который затем оттитровывают стандартным раствором соли кобальта. При небольшом содержании железа можно применять и прямое титрование двувалентного кобальта феррицианидом калия.

Двувалентный марганец титруется вместе с кобальтом, окисляясь до трехвалентного



Если количество кобальта сильно превышает содержание марганца, то их титруют совместно и затем вносят поправку на содержание марганца, определенного из другой навески. При высоком содержании марганца его предварительно окисляют (до трехвалентного) перманганатом калия в присутствии фторидов, после чего титруют кобальт феррицианидом.

Метод этот прост по выполнению, отличается большой точностью и пригоден для определения кобальта при содержании его от сотых долей до десятков процентов. Однако нам не удавалось получать достаточно четкий скачок потенциала в рудах с очень высоким содержанием железа при содержании кобальта менее 0,1—0,2%.

Ниже приводится ход анализа кобальтовых руд при малом содержании в них марганца, принятый в производственной лаборатории ВИС.

Ход анализа. Навеску руды 1—2 г разлагают обычным способом, раствор переводят в солянокислый, разбавляют водой и нагревают до растворения солей. По охлаждении раствор вместе с нерастворимым остатком переносят в черную колбу емкостью 100—200 мл и разбавляют водой до метки.

В аликвотной части раствора определяют марганец колориметрическим путем. Для вычисления поправки на кобальт полученное содержание марганца умножают на 1,07 (отношение атомных весов кобальта и марганца).

Другую часть раствора, отвечающую навеске 0,5—1 г, переносят в стакан емкостью 100—150 мл, добавляют 5 г NH_4Cl и нагревают до растворения соли.

Во второй стакан емкостью 400 мл вносят 4—5 г лимоннокислой соли (калия, натрия или аммония) и 30 мл 25% раствора NH_4OH . В стакан погружают мешалку и концы электродов (индикаторного платинового и вспомогательного), после чего в него вливают из бюретки определенный объем 0,05 н. раствора феррицианида калия, взятого в небольшом избытке относительно предполагаемого количества кобальта (1 мл 0,05 н. раствора феррицианида калия соответствует 2,949 мг Co). Затем включают мешалку и в аммиачный раствор феррицианида калия медленно вливают тонкой струей испытуемый слабокислый раствор. Стакан тщательно ополаскивают 2—3 раза дистиллированной водой, добавляя промывные воды в тот же аммиачный раствор. Общий объем раствора перед титрованием не должен превышать 100—150 мл.

После тщательного перемешивания раствора проверяют наличие в нем избытка феррицианида калия путем измерения разности потенциалов. Если в качестве вспомогательного электрода применен насыщенный каломелевый электрод, разность потенциалов должна быть не менее 250 мв.¹ Если это значение не достигнуто, в раствор немедленно добавляют несколько миллилитров раствора феррицианида и приступают к потенциометрическому титрованию.

Для этого на потенциометре устанавливают напряжение, равное 200 мв, и из второй бюретки струей спускают вспомогательный раствор кобальта до тех пор, пока указатель гальванометра не вернется к своему первоначальному нулевому положению. Затем на потенциометре устанавливают новое напряжение, равное 150—160 мв, и продолжают титрование раствором соли кобальта, добавляя его каплями. После добавления 1—1,5 мл раствора соли кобальта указатель гальванометра вновь возвращается в нулевое положение.

Начиная с этого момента, титрование ведут особенно осторожно, измеряя после прибавления каждой капли величину разности потенциалов. Данные измерений записывают в виде таблицы, состоя-

¹ Если при титровании в качестве вспомогательного электрода используют хлоро-серебряный электрод, соответствующие значения э.д.с. увеличивают на 50 мв.

щей из двух столбцов: в одном столбце отмечают затраченный объем раствора соли кобальта, в другом — найденную э. д. с.

Конец титрования и точку эквивалентности определяют по величине изменения э. д. с., наблюдаемого после прибавления очередной капли раствора.

Искомый объем израсходованного раствора соли кобальта определяют по максимальной величине изменения э. д. с.

Для контроля определения точки эквивалентности в раствор дополнительно вносят 1 мл раствора $K_2[Fe(CN)_6]$ и продолжают титрование до нового наибольшего изменения э. д. с.

По данным титрования производят расчет суммарного содержания кобальта и марганца C , выраженного в процентах кобальта.

Суммарное содержание кобальта и марганца вычисляют по формуле

$$C = \frac{(V_1 K - V_2) T 100}{a}$$

где C — суммарное содержание кобальта и марганца, %;

V_1 — объем раствора феррицианида калия, введенного в аммиачный раствор, мл;

K — коэффициент, показывающий сколько миллилитрам раствора кобальта отвечает 1 мл раствора феррицианида калия;

V_2 — объем раствора соли кобальта, израсходованного на обратное титрование избытка раствора феррицианида калия, мл;

T — титр раствора соли кобальта, вычисленный из нормальности раствора феррицианида калия и коэффициента K ;

a — навески, г.

Искомое содержание кобальта вычисляют по разности, вычитая из суммы процентное содержание марганца, выраженное в процентах кобальта,

$$\% \text{ Co} = C - \% \text{ Mn}$$

В присутствии значительных количеств марганца к анализируемому раствору добавляют фторид и вначале оттитровывают марганец раствором перманганата калия до скачка потенциала, после чего титруют кобальт раствором феррицианида калия. Описание этого метода приведено в работе В. М. Звенигородской [3].

Аппаратура

1. Потенциометр любого типа с гальванометром чувствительностью 10^{-6} в.
2. Электротитрометр, состоящий из штатива, мотора, мешалки, держателя для электрода, стакана и двух бюреток.
3. Индикаторный платиновый электрод.
4. Вспомогательный электрод сравнения карандашного типа, например хлоро-серебряный, насыщенный каломельный или компенсационный.

Реактивы

1. *Феррицианид калия* (красная кровяная соль) — 0,05 н. раствор. Раствор готовят из навески 16,4600 г соли, перекристаллизованной (однократно) из воды и высушенной при 110° до постоянного веса. Навеску растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу емкостью 1 л, доводят водой до метки, хорошо перемешивают и хранят в темноте. Титр такого раствора сохраняется неизменным в течение 3—4 недель.

2. *Раствор соли кобальта (вспомогательный).* Раствор готовят растворением 13,2 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или 11,9 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде К полученному раствору прибавляют 50 г NH_4Cl , затем 40 мл конц. HCl и разбавляют водой до 1 л. Для установления соотношения между объемами растворов соли кобальта и феррицианида калия измеренный объем раствора феррицианида титруют раствором соли кобальта до скачка потенциала, как это уже было описано выше (стр. 430). Титрование повторяют 2—3 раза и берут среднее из них.

VI. СХЕМЫ АНАЛИЗА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ РУД

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ

При одновременном определении в рудах кобальта, никеля и железа в лаборатории ВСЕГЕИ пользуются одной навеской. Это значительно ускоряет работу (без ущерба для точности), сокращает расход кислот, электроэнергии и посуды.

Навеску 2—3 г тонкорастертой руды помещают в стакан, растворяют при нагревании в 20 мл HCl (1 : 1), затем добавляют 10 мл HNO_3 и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой и снова выпаривают досуха. Остаток смачивают 10—15 мл HCl (1 : 1), растворяют при нагревании, прибавляют 70—80 мл горячей воды и кипятят до полного растворения солей. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 200—250 мл, а нерастворимый остаток промывают водой, подкисленной соляной кислотой. Раствор в колбе доливают до метки водой и берут для анализа аликвотные части по 25—30 мл.

Железо определяют объемным методом (см. «Железо и его руды»).

Для определения кобальта и никеля аликвотные части растворов выпаривают до сиропообразного состояния и определяют кобальт колориметрическим или нитритным методом.

Никель, в зависимости от его содержания, определяют колориметрическим методом или осаждают диметилглиоксимом из слабощелочной или уксуснокислой среды (см. «Никель и его руды»).

2. АНАЛИЗ РУД, СОДЕРЖАЩИХ ХРОМ

В хромсодержащих рудах кобальт определяют в кислотной вытяжке нитритным или колориметрическим методом. Если хром присутствует в руде в виде хромита, то при кислотной обработке руды последний остается в нерастворимом остатке.

При одновременном определении хрома и кобальта навеску руды сплавляют в железном тигле с перекисью натрия и едкой щелочью или с едкой щелочью и селитрой. Сплав выщелачивают водой, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают. В фильтрате определяют хром колориметрическим методом (стр. 401).

Остаток с фильтра смывают обратно в стакан, в котором производилось выщелачивание сплава, растворяют в соляной кислоте, выпаривают досуха, сухой остаток смачивают минимальным количеством соляной кислоты, выпаривают раствор до состояния сиропа

и разбавляют горячей водой. Отфильтровывают нерастворимый остаток, промывают его и из небольшого объема фильтрата осаждают кобальт в виде кобальтинитрата калия или определяют его колориметрическим методом.

3. ПОВЕДЕНИЕ КОБАЛЬТА В ХОДЕ ПОЛНОГО АНАЛИЗА

В ходе полного анализа кобальт ведет себя подобно никелю. При небольшом количестве кобальта большая часть его остается в последнем фильтрате после магния, если все осадки переосаждены дважды. В отличие от никеля, небольшое количество кобальта остается в осадке с суммой полуторных окислов; в несколько большем количестве кобальт захватывается оксалатом кальция и фосфатом магния.

В общем ходе анализа минералов кобальт выделяют сульфидом аммония перед осаждением кальция, предварительно выделив сумму полуторных окислов гидролизом уксуснокислых или янтарнокислых солей или при помощи пиридина (стр. 420). При достаточном количестве материала кобальт определяют из отдельной навески, причем, если содержание его не слишком велико, в основной навеске его не выделяют, а проверяют на кобальт колориметрическим путем осадки полуторных окислов, кальция и магния. Полный анализ марганцовых руд, содержащих кобальт, приведен в разделе «Марганец и его руды».

4. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ КОБАЛЬТО-МЫШЬЯКОВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Навеску тонкорастертой руды 0,3—0,5 г помещают в стакан, разлагают при нагревании азотной и соляной кислотами, затем прибавляют 10—15 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Стенки стакана обмывают небольшим количеством воды и снова выпаривают раствор, давая парам серной кислоты выделяться в течение 10—15 мин. По охлаждении раствор разбавляют холодной водой, нагревают до растворения солей и отфильтровывают нерастворимый остаток.

В отсутствие меди мышьяк осаждают сероводородом при концентрации соляной кислоты 2:1, а в фильтрате осаждают сурьму, сильно разбавив раствор водой. В присутствии меди осаждают все металлы сероводородной группы сначала при концентрации соляной кислоты 1:5 (чтобы осадить весь мышьяк); затем разбавляют раствор до концентрации соляной кислоты 1:20 и доосаждают сероводородом медь, сурьму и висмут. В осадке определяют мышьяк, сурьму, медь и висмут.

Фильтрат и промывные воды выпаривают до появления паров серной кислоты, разбавляют водой, окисляют железо перекисью водорода и кипячением удаляют избыток окислителя. Раствор нейтрализуют аммиаком, прибавляют уксусную кислоту, ацетат аммония

и гидролизом уксуснокислых солей осаждают сумму полуторных окислов (сумму полуторных окислов можно также осадить пиридином). В фильтрате сероводородом в присутствии солей пиридина осаждают кобальт и никель в виде кристаллических сульфидов. Осадок сжигают, растворяют в соляной кислоте и определяют кобальт (никель) одним из указанных выше методов.

5. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ КОБАЛЬТО-МАРГАНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Навеску тонкорастертой руды 0,3—0,5 г разлагают соляной кислотой с перекисью водорода и выпаривают досуха. Остаток смачивают соляной кислотой, разбавляют горячей водой и кипятят для растворения солей. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой, и после оседания взвешивают.

В том случае, когда нерастворимый остаток содержит марганец, его сплавляют с содой (стр. 77), сплав растворяют в соляной кислоте, выделяют кремневую кислоту, а фильтрат от кремневой кислоты присоединяют к основному фильтрату. Объединенный фильтрат нейтрализуют аммиаком, прибавляют 5—10 г NH_4Cl на каждые 100 мл фильтрата и 20 мл 20% раствора пиридина. Раствор доводят до кипения и оставляют на горячей водяной бане до полной коагуляции осадка. При продолжительном стоянии пиридин испаряется; поэтому следует следить за тем, чтобы в растворе сохранялся избыток пиридина. Полученный осадок фильтруют, промывают 3% раствором NH_4NO_3 с несколькими каплями пиридина, озоляют во взвешенном тигле и определяют содержание полуторных окислов.

К фильтрату, полученному после выделения полуторных окислов, прибавляют 10—30 мл раствора солянокислого пиридина, нагревают до кипения и при нагревании насыщают сероводородом в течение 10—15 мин. После отстаивания отфильтровывают осадок и промывают его сероводородной водой с несколькими каплями пиридина.

Осадок, состоящий из сульфида кобальта (никеля), растворяют в азотной кислоте, выпаривают с соляной кислотой, растворяют в горячей воде и осаждают никель диметилглиоксимом, а фильтрат выпаривают с серной кислотой досуха и взвешивают кобальт в виде сульфата кобальта.

Фильтрат после выделения сульфидов кипятят до удаления сероводорода, осаждают (в отсутствие кальция, бария и магния) марганец в виде фосфорно-аммониево-марганцовой соли и определяют его в виде пирофосфата (стр. 357). Если в фильтрате присутствует барий, его отделяют в форме сульфата из слабокислого раствора перед осаждением марганца или вместе с кремневой кислотой. В последнем случае барий определяют в остатке после отделения кремневой кислоты.

Выделение марганца рекомендуется производить в фильтрате после определения кремневой кислоты. Если имеется солянокислый

раствор, его выпаривают досуха с азотной кислотой. Из азотнокислого раствора осаждают марганец хлоратом калия (стр. 354).

В фильтрате после выделения марганца осаждают сумму полоторных окислов гидролизом их уксуснокислых солей (или пиридином). Затем осаждают сульфиды кобальта и никеля, растворяют их в азотной кислоте, выпаривают раствор до состояния сиропа с соляной кислотой и определяют кобальт и никель одним из методов, указанных выше.

В фильтрате после выделения кобальта и никеля определяют кальций и магний.

ЛИТЕРАТУРА

См. раздел «Никель и его руды», стр. 415.

АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ И РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ниже рассматриваются методы анализа минералов и руд свинца, меди, цинка, кадмия, мышьяка, сурьмы, висмута, ртути и олова.

Несколько особый характер носит раздел «Алюминий и его руды», описывающий методы анализа только высокоглиноземистых минералов и руд.

Особые разделы посвящены методам полного анализа соответствующих природных образований и полярографическим методам анализа руд.

Изложению методического материала предпослана таблица, включающая сведения о составе, растворимости и других важных с аналитической точки зрения свойствах соединений рассматриваемых металлов (табл. 1, стр. 437—445).

СВИНЕЦ, МЕДЬ, ЦИНК, КАДМИЙ И ИХ РУДЫ

1. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Минералы, являющиеся соединениями свинца, меди или цинка, многочисленны и разнообразны. Значительная часть их принадлежит к сульфидам простого и сложного состава. Другую группу, еще более разнообразную по минеральным видам, представляют минералы зоны окисления.

В табл. 2 (стр. 446—448) приведены некоторые данные о составе и свойствах основных минералов рассматриваемых металлов.

Породы, содержащие один или несколько рудных минералов в количествах, позволяющих экономически выгодно использовать их в качестве металлургического сырья, являются рудами соответствующих металлов. Успехи механического обогащения нередко позволяют относить породы к рудам даже при невысоком содержании основного металла.

Наряду с рудами какого-либо одного из рассматриваемых металлов (медными, свинцовыми, цинковыми), широко распространены так называемые *полиметаллические руды*, содержащие минералы различных металлов.

ТАБЛИЦА 1

Основные свойства соединений цветных металлов

Формула	Цвет и характер осадка	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другим свойствам	Примечания
<i>Сульфиды¹</i>				
Cu_2S	Черный, коллоидный	Нерастворим ²	Нерастворим в конц. HCl . Растворим в HNO_3 . Полностью осаждается H_2S из растворов HCl и H_2SO_4 до концентрации 1:1 в отсутствие окислителей. Растворим в KCN	—
CuS	То же	То же		—
PbS	» »	» »	Растворим в горячих разбавленных HCl и HNO_3 . Полностью осаждается H_2S из растворов HCl при концентрации не выше 1:20. Осаждается $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ при нагревании кислого раствора. Нерастворим в KCN	Из растворов, содержащих большой избыток HCl , выделяется оранжевый $\text{PbS} \cdot \text{PbCl}_2$; осаждение неполное
Bi_2S_3	Темнокоричневый, коллоидный	» »	Нерастворим в разбавленных HCl и H_2SO_4 . В горячей разбавленной HNO_3 растворим. Полностью осаждается из растворов HCl 1:20. Осаждается $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ при кипячении подкисленного раствора. Нерастворим в KCN	
CdS	Желтый, коллоидный	» »	Отношение к кислотам аналогичное PbS . Нерастворим в KCN	Из растворов с концентрацией кислот около 0,6 н. выделяется оранжевый осадок, содержащий примесь хлорида или сульфата кадмия
HgS	Черный, коллоидный	Нерастворим	Нерастворим в разбавленных HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Растворим в царской водке, HCl с окислителями, Na_2S с образующим тиосоли. Нерастворим в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	

¹ Все сульфиды цветных металлов заметно растворяются в растворах $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$.

² Имеется в виду практическая «нерастворимость».

Продолжение

Формула	Цвет и характер осадка	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другим свойствам	Примечания
Ag_2S	Коричнево-черный, коллоидный	Нерастворим	Нерастворим в разбавленных HCl , H_2SO_4 . Растворим в разбавленной HNO_3 , KCN	
ZnS	Белый, коллоидный	То же	Нерастворим в CH_3COOH и очень разбавленной HCl ($\text{pH} > 2$). Растворим в более концентрированных HCl , H_2SO_4 , в горячей разбавленной HNO_3 , KCN	
SnS	Шоколадный, коллоидный	» »	Растворим в конц. HCl , в полисульфидах Na и NH_4 , в $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$. Нерастворим в Na_2S . Конц. HNO_3 окисляет до H_2SnO_3	В присутствии ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и F^- не осаждается
SnS_2	Желтый, коллоидный	» »	Растворим в 6 н. HCl , в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и Na_2S с образованием тиосолей. Не осаждается в присутствии $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HF и избытка H_3BO_3	
As_2S_3	То же	» »	Нерастворим в конц. HCl и разбавленной H_2SO_4 . Растворим в конц. HNO_3 при кипячении. Растворим в Na_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с образованием тиосолей. Растворим в $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ с образованием $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$. Растворим в NaHSO_4 , KCN	
As_2S_5	» »	» »	Осаждается только из сильноокислого (HCl) раствора; из разбавленных растворов выделяется As_2S_5 . Растворимость в кислотах, Na_2S , $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ аналогична As_2S_3	

Продолжение

Формула	Цвет и характер осадка	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другим свойствам	Примечания
Sb_2S_3	Яркооранжевый, коллоидный	Нерастворим	Растворим в HCl при концентрации более 1:4; осаждается из растворов HCl и H_2SO_4 меньшей концентрации. Растворим в Na_2S , $(NH_4)_2S$, $NH_4OH + H_2O_2$, в растворах винной и лимонной кислот, особенно в присутствии окислителей. Конц. HNO_3 окисляет до трудно растворимой $HSbO_4$.	При концентрации HCl 1:4 осаждается черный кристаллический Sb_2S_3 .
Sb_2S_5	Оранжево-красный, коллоидный	То же	Осаждается из умереннокислых (HCl , H_2SO_4) растворов. Растворим в $(NH_4)_2S$, Na_2S , $NaOH$ (в последнем случае с образованием окси-тиосульфата).	

Гидроокиси

$Cu(OH)_2$	Сине-зеленый, коллоидный	Нерастворим	Легко растворим в разбавленных кислотах. Немного растворим в концентрированных растворах щелочей с образованием Na_2CuO_2 (курит), при разбавлении гидроокись выпадает обратно. Не осаждается в присутствии винной, лимонной и других оксикислот. Растворим в NH_4OH .	При продолжительном кипячении разлагается до CuO .
$Bi(OH)_3$	Белый	То же	Осаждается щелочами и NH_4OH . Нерастворим в избытке осадителя. Растворим в кислотах.	При нагревании «елтеет» с образованием $BiO(OH)$.
$Cd(OH)_2$	Белый, коллоидный	Нерастворим	Легко растворим в минеральных кислотах, нерастворим в избытке щелочи. Начало осаждения при $pH = 8$. Не осаждается в присутствии солей NH_4 . Растворим в NH_4OH .	

Продолжение

Формула	Цвет и характер осадка	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другие свойства	Примечания
$Pb(OH)_2$	Белый	Нерастворим	Легко растворим в кислотах, в избытке щелочей	NH_4OH осаждает основные соли, нерастворимые в избытке осадителя
$Zn(OH)_2$	То же	То же	Легко растворим в минеральных кислотах, в избытке щелочей. Осаждается при $pH=6,8-8,3$. Не осаждается в присутствии солей аммония. Растворим в NH_4OH с образованием комплексного иона $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	—
$Sn(OH)_2$	» »	» »	Растворим в кислотах и в избытке KOH , $NaOH$. Нерастворим в избытке Na_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$, NH_4OH	—
$Sn(OH)_4$	» »	» »	Растворим в кислотах, в избытке щелочей. При стоянии превращается в H_2SnO_3 , малорастворимый в кислотах и щелочах	—

Прочие соединения

$CaCO_3 \cdot Ca(OH)_2$	Голубой	Нерастворим	Растворим в кислотах, NH_4OH , в избытке Na_2CO_3 с образованием $Na_4[Ca(CO_3)_3]$	—
$(NH_4)_2Fe(CN)_6$	Красновато-коричневый	То же	Нерастворим в CH_3COOH и разбавленных минеральных кислотах, растворим в конц. NH_4OH . Из раствора могут быть выделены желто-зеленые кристаллы состава $[Cu(NH_3)_4]_2Fe(CN)_6$	—
$Cu(CNS)_2$	Черный	» »	Неустойчив, разлагается с образованием белого $CuCNS$ при разбавлении или подкислении	—

Продолжение

Формула	Цвет и характер осадка	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другие свойства	Примечания
$\text{Cu} \{ \text{Hg}(\text{CNS})_2 \}$	Желто-зеленый, кристаллический	Практически нерастворим	В присутствии Zn окрашен в фиолетовый цвет. Осаждается при взаимодействии солей Cu^{2+} и $(\text{NH}_4)_2 \text{Hg}(\text{CNS})_2$	—
Cu_2I_2	Белый	То же	Образуется при действии KI на подкисленный раствор соли Cu^{2+} с одновременным выделением I_2	—
CuHPO_4 (состав не вполне определен)	Голубой	» »	Образуется при действии Na_2HPO_4 в нейтральном растворе на соли меди	—
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NONO})_2\text{Cu}$	Серовато-белый	Трудно растворим	Осаждается купферомом в слабых кислых растворах	—
Дитизонат Cu	—	—	Раствор дитизона в CCl_4 при встряхивании с подкисленным раствором соли Cu окрашивается в фиолетовый цвет. В щелочном растворе — красно-бурая окраска	—
PbCl_2	Белый, кристаллический	Растворим в горячей воде	Растворимость сильно возрастает с увеличением температуры. В конц. HCl образует растворимое комплексное соединение H_2PbCl_4	—
PbI_2	Желтый, кристаллический	Мало растворим	В горячей воде растворимость возрастает. Растворим в CH_3COOH , заметно растворим в избытке KI с образованием K_2PbI_4	—
PbCrO_4	То же	Нерастворим	Нерастворим в растворе CH_3COOH , разбавленной HNO_3 , NH_4OH . Растворим в 3 н. HNO_3 . HCl восстанавливает хромат	При кипячении переходит в оранжевую модификацию
PbMoO_4	» »	Нерастворим	Осаждается из уксуснокислых растворов	—

Продолжение

Формула	Цвет и характер осадка	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другим свойствам	Примечания
$PbSO_4$	Белый, кристаллический	Трудно растворим	Растворим в горячей разбавленной HCl , конц. H_2SO_4 , конц. $NaOH$, и растворах уксусно-винно-лимоннокислого аммония с образованием комплексов	—
$Pb_3Fe(CN)_8$	Белый	Нерастворим	Осаждается $K_4[Fe(CN)_6]$. Нерастворим в разбавленных кислотах	—
$Pb(CNS)_2$	То же	То же	Растворим в избытке $KSCN$ и в HNO_3	—
$Pb_3(PO_4)_2$	» »	Трудно растворим	Растворим в разбавленной HNO_3 , в растворах щелочей, немного в CH_3COOH	—
Дитизонат Pb	—	—	Раствор дитизона в CCl_4 при взаимодействии с нейтральными, амфотерными и слабощелочными растворами, содержащими Pb, окрашивается в кирпично-красный цвет	—
$BiOCl$	Белый, хлопьевидный	Трудно растворим	Растворим в кислотах	—
$Bi(OH)CO_3$	Белый	Нерастворим	Осаждается Na_2CO_3	—
BiI_3	Черный	Мало растворим	Осаждается из концентрированного раствора KI . Растворим в избытке осадителя с оранжевой окраской ($KBiI_4$); при разбавлении выпадает BiI_3 , при сильном разбавлении — оранжевый осадок $BiOI$	—
$(BiO)_2Cr_2O_7$	Желтый	—	Легко растворим в разбавленной HNO_3 , нерастворим в щелочах	—
$BiPO_4$	Белый	Практически нерастворим	Нерастворим в разбавленной HNO_3 , растворим в HCl	—

Продолжение

Формула	Цвет и характер осадка	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другие свойства	Примечания
$\text{Bi}(\text{ONONC}_6\text{H}_5)_3$	Белый	Нерастворим	Купфером осаждается из кислых растворов	—
$\text{CdCO}_3 \cdot n \text{Cd}(\text{OH})_2$	То же	То же	Нерастворим в избытке Na_2CO_3 , растворим в кислотах	—
$\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	» »	» »	Растворим в минеральных кислотах	—
$\text{CdHg}(\text{CNS})_4$	Белый, кристаллический	» »	—	—
Hg_2Cl_2	Белый	» »	Растворим в HNO_3 ; с NH_4OH образует темный осадок смеси $\text{NH}_2\text{HgCl} + \text{Hg}$	—
Hg_2J_2	Желто-зеленый	Нерастворим	Растворим в избытке KJ	—
Hg_2CrO_4	Красный	Мало растворим	Трудно растворим в HNO_3	—
HgJ_2	Кирично-красный	То же	Растворим в избытке KJ	—
NH_2HgCl	Белый	Мало растворим	Выпадает при действии NH_4OH на соли ртути	—
$\text{Hg}(\text{SCN})_2$	То же	То же	Растворим в избытке NH_4SCN	—
HgCrO_4	Желтый	» »	Образуется при действии K_2CrO_4 на Hg^{2+}	—
AgCl	Белый	Нерастворим	Растворим в NH_4OH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN	—
AgBr	Слабоясный	То же	То же	—
AgJ	Желтый	» »	Растворим в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN	—
AgSCN	Белый	» »	Растворим в избытке KSCN	—
Ag_3PO_4	Желтый	Мало растворим	Растворим в кислотах, NH_4OH , солях аммония	—
$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	Белый	То же	—	—
$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Кирично-красный	» »	—	—

Продолжение

Формула	Цвет и характер осадка	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другие свойства	Примечания
$ZnO \cdot 2CO_2 \cdot 10H_2O$	Белый	Нерастворим	Растворим в избытке $(NH_4)_2CO_3$ в NaOH, в кислотах	—
$ZnNH_4PO_4$	Белый, кристаллический	То же	Осаждается фосфатами из нейтральных растворов. Растворим в кислотах, щелочах, NH_4OH	—
$K_2Zn [Fe(CN)_6]_2$	То же	» »	Осаждается $K_3Fe(CN)_6$. Нерастворим в разбавленных кислотах, растворим в щелочах	—
$ZnHg(CNS)_4$	» »	» »	В присутствии Fe^{3+} осадок фиолетовый, Sn — фиолетовый, Co — голубой вследствие сопряженного осаждения	—
$CoZnO_2$	Зеленый	—	Зеленое окрашивание при нагревании $Zn(OH)_2$ с $Co(NO_3)_2$	—
Дитионат Zn	—	—	Раствор дитиозона в CCl_4 при взаимодействии с нейтральным раствором соли цинка окрашен в пурпурно-красный цвет	—
Соединение метилового фиолетового с роданидом цинка	Фиолетовый	Нерастворим	$Zn^{2+} + SCN^- \rightarrow$ метиловый фиолетовый в слабнокислом растворе	—
ZnC_2O_4	Белый, кристаллический	Трудно растворим	Растворим в избытке $(NH_4)_2C_2O_4$	—
$Sn_2Fe(CN)_6$	Белый	—	Растворим в горячей HCl	—
As_2AsO_4	Желтый	Трудно растворим	Растворим в разбавленной HNO_3 и в NH_4OH	—
As_2AsO_4	Красно-бурый	—	То же	—
$MgNH_4AsO_4$	Белый, кристаллический	Трудно растворим	Осаждается магниевой смесью в присутствии избытка NH_4OH	—
$(NH_4)_3[As(Mo_3O_{10})_4]$	Желтый, кристаллический	То же	Нерастворим в HNO_3 , растворим в NH_4OH и NaOH	—

Продолжение

Формула	Цвет и характер осадка	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другие свойства	Примечания
AsCl_3	Бесцветная жидкость	Растворим	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (улетучивается при нагревании)	—
AsH_3	Газ (ядовитый)	—	Образуется при действии водорода <i>in statu nascendi</i> на мышьяк (в растворах)	—
SbOCl	Белый	Мало растворим	Продукт гидролиза. Легко растворим в винной кислоте. Растворим в HCl	—
SbI_3	Желтый	То же	Выделяется KJ из слабых растворов. Растворим в HCl	—
SbH_3	Газ (ядовитый)	—	Образуется при действии водорода <i>in statu nascendi</i> на сурьму	—
H_3SbO_4	Белый	Нерастворим	Выпадает в результате гидролиза. Растворим в винной кислоте	—
Соединение метилового фиолетового с хлоридом сурьмы	Фиолетовый	Мало растворим	Сильнокислый (HCl) раствор SbCl_5 + водный раствор метилового фиолетового	—

Породы, вмещающие рудные минералы, могут быть очень разнообразны по составу. Обычно в них преобладают кварц и силикаты, нередко встречаются карбонаты, пирит, минералы-окислы и гидроокислы металлов (особенно железа и марганца).

Большой интерес с точки зрения генезиса, а также промышленного использования представляют сопутствующие элементы, даже при малом их содержании (микрокомпоненты). Из них отметим золото и серебро, часто сопровождающие свинцовые минералы; молибден, иногда сопутствующий меди; кадмий и редкие элементы, встречающиеся в цинковой обманке.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

Большинство соединений рассматриваемых металлов растворяется в кислотах — соляной, азотной или царской водке. Это обстоятельство облегчает разложение навески, производимое в большинстве случаев путем кислотной обработки. Выбор растворителя должен быть произведен с учетом состава породы, для чего необходим предварительный качественный анализ с приближенной количественной оценкой содержания главных компонентов руды.

ТАБЛИЦА 2

Основные минералы меди, свинца, цинка и кадмия

Название	Формула	Удельный вес	Отношение к нагреванию	Отношение к растворителям
Медь самородная	Cu	8,8—8,9	Окисляется до CuO при нагревании на воздухе	Растворима в HNO ₃ царской водке, конц. H ₂ SO ₄ .
<i>Сульфиды</i>				
Халькозин (медный блеск)	Cu ₂ S	5,5—5,8	Окисляется до CuO + SO ₂ при нагревании на воздухе	Растворим в HNO ₃ царской водке
Ковеллин	CuS	4,68	То же	То же
Борнит	Cu ₅ FeS ₄	4,9—5,4	Окисляется до CuO + Fe ₂ O ₃ + SO ₂	*
Халькопирит	CuFeS ₂	4,1—4,3	То же	Растворим в HNO ₃ царской водке
Бурнонит	2PbS · Cu ₂ S · Sb ₂ S ₃	5,7—5,9	Окисляется до PbO + CuO + Sb ₂ O ₃ + SO ₂	То же
Тетраэдрит	3(Cu ₂ S, Ag ₂ S, FeS, ZnS, Hg ₂ S · Sb ₂ S ₃)	4,4—5,1	Окисляется до соответствующих окислов и SO ₂ ; ртуть улетучивается	*
Галенит	PbS	7,4—7,6	Окисляется до PbO + SO ₂ при невысокой температуре частично образует PbSO ₄	Растворим в HNO ₃ , конц. HCl (с выделением H ₂ S)
Буланжерит	5PbS · 2Sb ₂ S ₃	5,7—6,3	Окисляется до соответствующих окислов и SO ₂	Растворим в HNO ₃
Сфалерит (цинковая обманка)	ZnS	3,9—4,1	—	Растворим в HCl (с выделением H ₂ S), в HNO ₃
Гресснокт	CdS	4,9—5	—	Растворим в HNO ₃

Оксиды

Куприт	Cu_2O	5,85—6,15	При накаливании на воздухе окисляется до CuO	Растворим в конц. HCl ; при разбавлении и охлаждении — белый осадок Cu_2Cl_2
Цинкит	ZnO	5,43—5,7	—	Растворим в кислотах
Ганит	$\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	4—4,6	—	С трудом растворяется в конц. H_2SO_4 ; сплавляется с бурой или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$

Силикаты

Виллемит	Zn_2SiO_4	3,89—4,18	Не изменяется	Разлагается HCl с выделением геля кремневой кислоты
Каламин	$\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_3$	3,40—3,50	Теряет воду только при красном калении	После прокалывания разлагается HCl с образованием геля кремневой кислоты
Хризокolla	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2—2,24	Теряет воду только при красном калении	Разлагается HCl без выделения геля кремневой кислоты

Сульфаты

Англезит	PbSO_4	6,3—6,4	При прокалывании теряет SO_3 , далее начинает улетучиваться PbO	Растворим в конц. горячей HCl , в ацетате аммония
Брошантит	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	3,9	При прокалывании теряет SO_3 и воду, образуя CuO	Растворим в кислотах

Название	Формула	Удельный вес	Отношение к нагреванию	Отношение к растворителям
<i>Карбонаты</i>				
Малахит	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	3,9—4,03	Выше 150° начинает терять воду и CO_2	Растворим в кислотах
Азурит	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	3,77—3,89	То же	То же
Церуссит	PbCO_3	6,46—6,57	Диссоциирует при 315—400°	Растворим в HNO_3 , HCl ; с H_2SO_4 дает PbSO_4 (мало-растворимый)
Смитсонит	ZnCO_3	4,3—4,45	Диссоциирует около 400°	Легко растворим в кислотах
<i>Фосфаты</i>				
Пироморфит	$3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2\text{PbCl}_2$	6,5—7,1	При прокаливании возгоняется PbCl_2	Растворим в HNO_3
Крокоит	PbCrO_4	5,9—6,1	—	Растворим в горячей HCl

Азотная кислота и царская водка окисляют все сульфидные минералы — простые и сложные — до сульфатов, из которых только сульфат свинца трудно растворим. Азотная кислота (иногда царская водка) переводит в растворимые соли все окисленные минералы рассматриваемых металлов. Таким образом, обработка навески азотной кислотой или смесью ее с соляной является универсальным методом разложения полиметаллических руд.

Сульфидные минералы, не содержащие меди (цинковая обманка, галенит и др.), разлагаются и одной соляной кислотой без окислителя. Если содержание сульфидов, разлагаемых соляной кислотой, высоко, можно начать обработку навески одной соляной кислотой с целью удаления большей части серы в форме сероводорода, а уже потом вводить в раствор азотную кислоту или другой окислитель.

Дальнейший анализ разложенной навески часто требует удаления азотной кислоты, а иногда и соляной, что достигается обработкой раствора серной кислотой с последующим выпариванием. Для полного удаления азотной кислоты нужно нагревать раствор так, чтобы пары серной кислоты выделялись в течение нескольких минут; после этого раствор следует охладить, слегка разбавить его водой (*осторожно!*) и повторить выпаривание. В результате такой обработки все имеющиеся в растворе соли перейдут в сульфаты. Если требуется удаление азотной кислоты, но введение серной кислоты по тем или иным соображениям нежелательно, производят 2—3-кратное выпаривание раствора с соляной кислотой.

Введение серной кислоты достигает и другой цели — выделения свинца из раствора в форме малорастворимого сульфата. Для обеспечения полноты выделения сульфата свинца необходимо понизить его растворимость (0,003 г в 100 мл воды при 0°), что достигается введением в раствор избытка сульфат-ионов или спирта.

Если предварительный анализ руды показал высокое содержание в ней калция, лучше начать обработку навески одной соляной кислотой. Нерастворившуюся в соляной кислоте часть руды следует обработать царской водкой с дальнейшим введением серной кислоты. Оба раствора (солянокислый и сернокислый) анализируются в дальнейшем раздельно.

При разложении руд, содержащих барий, введение серной кислоты нежелательно.

Следует также учитывать, что если серная кислота и не вводилась в раствор, а обработка навески велась азотной кислотой или царской водкой, некоторое количество сульфат-иона все же будет находиться в растворе за счет окисления сульфидных минералов. Даже при обработке одной соляной кислотой в растворе могут оказаться сульфаты за счет окисления сульфид-иона солями окиси железа, если в руде имелись его соединения.

В специальных случаях целесообразно спекание навески с содой и серой с дальнейшим выщелачиванием спека водой и переводом

в раствор тиосолей мышьяка, сурьмы, молибдена, олова (в остатке оказываются сульфиды, не образующие растворимых тиосолей).

Для определения серы навеску руды разлагают азотной кислотой или царской водкой; при высоком содержании серы навеску спекают с содой и окислителем.

Раздельное определение серы сульфидов, разлагаемых и не разлагаемых соляной кислотой, описано в разделе «Сера».

СВИНЕЦ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

Анализ руд на содержание свинца обычно предусматривает выделение его из раствора в форме малорастворимого сульфата.

В зависимости от состава руды, выделение сульфата свинца производится либо одновременно с разложением навески руды кислотами, либо из растворов, так или иначе освобожденных от сопутствующих элементов, мешающих анализу.

При выделении сульфата свинца в осадок вместе с ним могут соосаждаться сульфаты бария, стронция, кальция. Если навеска руды разлагалась кислотами с введением серной кислоты, вместе с сульфатами в осадке будут находиться все компоненты руды, не разлагаемые кислотами. При высоком содержании в руде висмута или сурьмы их основные соли также будут частично загрязнять осадок сульфата свинца.

Сульфат свинца растворим в уксуснокислых растворах ацетата аммония или натрия, а также в горячей разбавленной соляной кислоте.

Извлечение сульфата свинца из осадка обработкой растворами ацетатов широко практикуется при аналитическом определении свинца. Полнота извлечения затрудняется в присутствии сульфатов щелочноземельных металлов, при высоком содержании нерастворимого остатка (особенно, если он представлен тонкодисперсным глинистым материалом), а также при наличии в осадке основных солей висмута и сурьмы.

Этим определяют пределы применимости метода выделения сульфата свинца одновременно с разложением навески. Метод этот не рекомендуется при очень высоком содержании в руде глинистого материала, кальциевых минералов (например в карбонатизованных рудах), барита, висмута и сурьмы. В этих случаях при разложении навески серная кислота не вводится. После отделения нерастворимого остатка свинец отделяется от большинства мешающих

элементов осаждением сероводородом, а в дальнейшем переводится в сульфат.

Хорошие результаты получаются при выделении свинца аммиачным раствором перекиси водорода совместно с гидроокисью железа. Этот метод удобен для анализа карбонатных руд (стр. 456).

В качестве ускоренного метода можно рекомендовать разложение навески соляной и азотной кислотами и осаждение свинца в виде хромата из уксуснокислого или слабоазотнокислого раствора.

Электролитическое выделение свинца на аноде в виде двуокиси служит методом не только отделения, но и весового определения его.

Конечное определение свинца может быть выполнено объемным, ниссовым, колориметрическим или полярографическим методами.

Объемные методы определения основаны на осаждении свинца из уксуснокислого или слабо азотнокислого раствора в форме хромата. Осадок хромата растворяется, и связанный со свинцом хромат-ион определяется тем или иным объемным методом. Эти методы обеспечивают удовлетворительную точность, если содержание свинца составляет не менее 0,3—0,5%.

Весовое определение свинца можно осуществить, взвешивая осадок его сульфата, высушенный или прокаленный при невысокой температуре.

При малом содержании свинца следует предпочесть колориметрические методы определения — рубеанатный и косвенный молибдатный.

Полярографический метод определения свинца (стр. 618) удобен для массовых анализов руд.

II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

I. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

Объемные методы неприменимы при содержании свинца в руде менее 0,2%.

Определение свинца при выделении его в виде сульфата вместе с нерастворимым остатком

Ход анализа. Навеску руды 0,5—2 г помещают в стакан или коническую колбу емкостью 100—150 мл, прибавляют 10—15 мл конц. HCl и кипятят в течение нескольких минут. Затем прибавляют 5 мл конц. HNO₃, продолжают нагревание еще несколько минут и вводят в раствор 10—15 мл разбавленной H₂SO₄ (1 : 1). Раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты и выдерживают при этой температуре в течение нескольких минут. Далее раствор охлаждают и осторожно вводят в него 2—3 мл холодной воды, после чего повторяют выпаривание. По охлаждении раствор разбав-

ляют водой до объема 100 мл и нагревают, а затем дают в течение 3—4 час. отстаиваться осадку, содержащему сульфат свинца, силикаты, кварц и небольшие количества сульфата кальция.

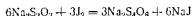
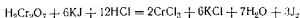
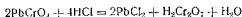
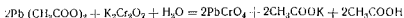
Осадок отфильтровывают через фильтр, уплотненный бумажной массой, и промывают холодным 1% раствором H_2SO_4 . Затем смывают осадок с фильтра в стакан, в котором производилось осаждение, приливают 50 мл 15% раствора CH_3COONH_4 или CH_3COONa , подкисленного уксусной кислотой, и нагревают раствор почти до кипения в течение часа.

Горячий раствор фильтруют через тот же фильтр и промывают осадок горячим 2% раствором CH_3COONH_4 до исчезновения реакции на свинец в промывных водах (проба с сероводородной водой). Если содержание свинца в руде высоко или нерастворимый остаток велик, следует повторить обработку отфильтрованного осадка новой порцией (15—20 мл) 15% раствора CH_3COONH_4 . После этого раствор разбавляют до 200 мл водой, нагревают до кипения, прибавляют 10—15 мл 10% раствора $K_2Cr_2O_7$, кипятят, пока осадок не станет оранжевым, и оставляют стоять в течение часа; если содержание свинца очень мало, рекомендуется оставлять раствор на ночь.

Далее осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают горячей водой, подкисленной уксусной кислотой, до полного обесцвечивания бумаги фильтра. Фильтрату дают постоять; если заметен небольшой осадок хромата свинца, его отфильтровывают и промывают так же, как и основной осадок. Осадок хромата свинца растворяют на фильтре в 50—60 мл горячего раствора «хлоридной смеси» (стр. 453), прибавляемой порциями по 5—10 мл (каждой порции дают стечь, прежде чем прибавлять новую).

По окончании растворения осадка фильтр промывают горячей водой до исчезновения желтой окраски. Раствор охлаждают, прибавляют 1—2 г KJ и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия до слабожелтой окраски; затем вводят 2—3 мл раствора крахмала и продолжают титрование до перехода окраски из сине-фиолетовой в зеленую или зеленоватую.

В основе метода лежат следующие реакции:



Таким образом, эквивалент свинца равен $1/3$ его атомного веса или 69,1 и, следовательно, 1 мл 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$ отвечает 0,00691 г Pb .

Содержание свинца вычисляют по формуле

$$\% Pb = \frac{VN \cdot 69,1 \cdot 100}{1000a} = \frac{VN \cdot 6,91}{a} = \frac{VT \cdot 100}{a}$$

где V — объем израсходованного раствора тиосульфата натрия, мл;

N — нормальность раствора тиосульфата натрия;

69,1 — эквивалент свинца;

T — титр раствора тиосульфата натрия по свинцу ($T = \frac{N \cdot 69,1}{1000}$);

a — навеска руды, г.

Другой вариант объемного метода определения свинца [34] предусматривает восстановление хромат-иона титрованным раствором соли Мора. При содержании свинца в руде более 1% этот метод дает удовлетворительную точность.

Осадок хромата свинца, полученный описанным выше методом, растворяют в «хлоридной смеси». Раствор разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 10 мл конц. HCl и приливают из бюретки титрованный раствор соли Мора до исчезновения желтой окраски. После этого вводят небольшой избыток (2—3 мл) раствора соли Мора. Этот избыток оттитровывают 0,1 н. раствором $K_2Cr_2O_7$, в присутствии 4—5 капель 0,1% раствора фенилантрапиновой кислоты, до перехода зеленой окраски в розовую.

Вместо фенилантрапиновой кислоты в качестве индикатора можно воспользоваться дифениламином (1% раствор в концентрированной серной кислоте), но в этом случае в раствор перед титрованием избытка соли Мора необходимо ввести 3—5 мл H_3PO_4 , чтобы ионизировать окислительный потенциал системы Fe^{3+}/Fe^{2+} и не дать возможности дифениламину окислиться (посинеть) ранее достижения эквивалентной точки.

Содержание свинца вычисляют по формуле

$$\% Pb = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 69,1 \cdot 100}{1000a} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 6,91}{a}$$

где V_1 — объем израсходованного раствора соли Мора, мл;

N_1 — нормальность раствора соли Мора;

V_2 — объем раствора бихромата калия, израсходованного на обратное титрование, мл;

N_2 — нормальность раствора бихромата калия,

69,1 — эквивалент свинца;

a — навеска руды, г.

Реактивы

1. *Хлоридная смесь.* Насыщенный при комнатной температуре раствор хлорида натрия фильтруют и на каждый литр его прибавляют 150 мл воды и 100 мл конц. HCl.

2. *Тиосульфат натрия* — 0,1 н. и 0,05 н. растворы. Титр раствора лучше устанавливать по навеске чистого свинца или стандартного образца руды в условиях данного метода определения. Если титр раствора тиосульфата натрия установлен по меди, то для пересчета на свинец его умножают на 1,086.

3. *Соль Мора.* 40 г кристаллической соли $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в 200 мл воды, к которой добавлено 25 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1); полученный раствор разбавляют водой до 1 л.

Нормальность раствора следует устанавливать или проверять в день применения его. Для этого в 2—3 колбочки вливают по 10 мл раствора соли Мора, разбавляют водой, подкисленной серной кислотой, прибавляют индикатор и титруют раствором бихромата калия.

Нормальность раствора соли Мора

$$N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1}$$

где V_1 — объем раствора соли Мора, мл;

V_2 — объем раствора бихромата калия, мл;

N_2 — нормальность раствора бихромата калия

4. Бихромат калия — 0,1 н. раствор. Рекомендуется установить титр раствора бихромата калия по химически чистому свинцу или стандартному образцу свинцовой руды

Ускоренные хроматные методы определения свинца

Методы основаны на осаждении хромата свинца из кислых растворов без предварительного выделения свинца в виде сульфата. Осаждение производят в уксуснокислом или азотнокислом растворе. Если нерастворимый остаток невелик, его не отфильтровывают.

Осаждение свинца в уксуснокислом растворе [34, 4]. Свинец осаждают в виде хромата в уксуснокислом растворе при $\text{pH} = 2-3$. Железо, мешающее определению, связывают лимонной кислотой. Метод пригоден при содержании железа в руде не выше 10—20%. Большие количества кремнезема и наличие барита определению не мешают. Руда не должна содержать растворимых соединений бария, так как хромат бария при $\text{pH} = 2-3$ также осаждается.

Навеску руды 0,3—1 г обрабатывают в конической колбе 10 мл конц. HCl , кипятят в течение 5—10 мин. для удаления сероводорода, добавляют 5 мл конц. HNO_3 и выпаривают почти досуха. Затем добавляют 5 мл конц. HCl и повторяют выпаривание. По охлаждении вновь прибавляют 5 мл HCl , 2 г NaCl , 60—70 мл воды и нагревают до растворения образовавшегося хлорида свинца. Раствор слегка охлаждают, добавляют 10—15 мл 10% раствора лимонной кислоты¹ и нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции по лакмусу.

Нейтрализацию раствора аммиаком можно более успешно осуществить в присутствии 3—5 капель раствора хлорида меди до перехода желто-зеленой окраски в синю-зеленую или бурую. После этого подкисляют раствор уксусной кислотой и прибавляют избыток ее в 5 мл, нагревают до кипения и приливают 20—25 мл горячего 10% раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Определение заканчивают, как описано выше (стр. 452).

Осаждение свинца в азотнокислом растворе (бариево-хроматный метод). С. Ю. Файнбергом с сотрудниками [34, 12] был предложен ускоренный метод определения свинца, основанный на его осаждении в виде хромата в разбавленном (примерно 2%) растворе азотной кислоты. Присутствие больших количеств бария и кальция не мешает определению. Аналитическая практика показала, однако, что метод этот пригоден не во всех случаях. Большие количества

¹ Заменить лимонную кислоту винной не рекомендуется.

железа искажают результаты. Наиболее существенным является влияние сульфат-иона, образующегося за счет окисления сульфидов азотной кислотой или входившего в состав пробы; при этом вместе с хроматом свинца осаждается и его сульфат.

Как показали исследования В. Г. Сочеванова и М. А. Понемунской [11], при добавлении избытка хлорида бария серная кислота удаляется в виде сульфата бария, не содержащего свинец. Эти данные подтверждаются опытом лаборатории ВСЕГЕИ.

Определение проводят следующим образом. Навеску руды 0,5—1,0 г смачивают водой, добавляют 20—30 мл HCl (1 : 1) и кипятят в течение 20 мин.; затем прибавляют 5 мл 10% раствора BaCl_2 и кипятят еще 5 мин.

Если нерастворимый остаток невелик и не имеет темных включений (пирит), его можно не отфильтровывать. Если же проба содержит пирит (тяжелые темные частицы) или нерастворимый остаток велик, солянокислый раствор фильтруют горячим, осадок промывают горячей водой сначала декантацией, а потом на фильтре до полного отмывания свинца.

Полученный солянокислый раствор выпаривают до объема 2—3 мл, добавляют 5 мл конц. HNO_3 , нагревают, закрыв стакан стеклом, до прекращения выделения окислов азота, после чего выпаривают до получения влажной массы солей. К остатку добавляют 1,5 мл конц. HNO_3 , 5—10 мл воды, нагревают до растворения солей и темных частиц основных солей железа, разбавляют до 100 мл водой, нагревают до кипения, осаждают 10% раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и заканчивают определение, как указано на стр. 452.

Специальные случаи анализа

Определение свинца в рудах, содержащих большие количества силикатов. При наличии больших нерастворимых остатков не следует выделять свинец в виде сульфата вместе с нерастворимым остатком, так как в последующем не удастся полностью перевести сульфат свинца в раствор кипячением с ацетатом аммония или обработкой соляной кислотой. Если из данной навески определяют только свинец, удобнее всего выделять его бариево-хроматным методом. Если определяются и другие элементы (медь, цинк), навеску разлагают соляной и азотной кислотами, не вводя серной. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают кипящим 10% раствором HCl , а затем кипящей водой. К фильтрату приливают 10—15 мл H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают до появления густых паров и определяют свинец, как описано выше.

Определение свинца в рудах, содержащих большие количества карбоната кальция. В рудах, содержащих большие количества щелочноземельных металлов, не следует применять выпаривание с серной кислотой, так как сульфаты этих металлов затрудняют выпаривание и мешают полному извлечению свинца. В этих случаях могут

быть применены ускоренные хроматные методы. Хорошие результаты дает метод выделения свинца раствором аммиачной перекиси водорода,¹ разработанный лабораторией ВСЕГЕИ.

По этому методу свинец осаждается количественно вместе с гидроокисью железа в виде красно-желтого, частично кристаллического осадка не вполне выясненного состава. Метод применим при любом содержании кальция и бария. Нерастворимый остаток можно не отфильтровывать. Фильтрат от осадка свинца можно использовать для определения меди и цинка.

Определение выполняется следующим образом. В стакан емкостью 150—200 мл помещают навеску 0,3—1 г, приливают 10 мл конц. HCl и кипятят в течение 10 мин., после чего добавляют 50—70 мл горячей воды и нагревают до кипения. В большинстве случаев свинец полностью переходит в раствор при обработке одной соляной кислотой. При поступлении нового типа руд все же следует испытать их на полноту извлечения свинца. Если свинец полностью не извлекается, после обработки соляной кислотой добавляют 3—5 мл HNO_3 , нагревают под стеклом до прекращения выделения окислов азота, затем выпаривают до небольшого объема, разбавляют водой и нагревают до кипения.

К горячему раствору при перемешивании постепенно прибавляют раствор аммиачной перекиси водорода до выпадения гидроокисей, затем добавляют избыток в 5—10 мл. Осадок оставляют на 1—2 часа, отфильтровывают, промывают холодной водой, растворяют и определяют свинец объемным или колориметрическим методом.

Если из этой же навески определяют медь и цинк, осадок от раствора аммиачной перекиси водорода следует переосадить.

Определение свинца в рудах, содержащих барит. В присутствии барита нельзя применять отделение свинца выпариванием с серной кислотой, так как при нагревании с концентрированной серной кислотой сульфаты свинца и бария переходят в раствор и при последующем разбавлении выделяются совместно; из выделившегося осадка свинец нельзя полностью извлечь ни ацетатом аммония, ни соляной кислотой.

Удовлетворительные результаты даст ускоренный барнево-хроматный метод, а также метод выделения свинца раствором аммиачной перекиси водорода. Ацетатно-хроматный метод применим при отсутствии растворимых соединений бария и невысоком содержании железа.

Классическим методом для баритсодержащих руд считается следующий. Навеску разлагают азотной или соляной кислотами без введения серной кислоты. Нерастворимый остаток, содержащий барит, отфильтровывают и промывают кипящей водой, подкисленной соляной кислотой. Если руда не содержит растворимых соеди-

¹ Для получения раствора аммиачной перекиси водорода смешивают 20 мл воды, 20 мл 3% H_2O_2 и 40 мл конц. раствора NH_4OH . Применяется свежеприготовленный реактив.

нений бария, фильтрат можно далее перевести в сернокислый выпариванием с серной кислотой и определить свинец обычными методами. В присутствии растворимых солей бария введение избытка серной кислоты ведет к соосаждению свинца с барием. В этих случаях свинец осаждают сероводородом из солянокислого раствора и далее определяют весовым, объемным или колориметрическим методом.

Следует учитывать, что в баритовых рудах небольшая часть свинца обычно связана с баритом и не извлекается кислотами. Так, проведенное В. Г. Сочевановым [11] исследование нерастворимых остатков после разложения баритовых руд кислотами показало присутствие в них свинца в количестве до 0,1 %.

Для определения свинца в нерастворимых остатках последние сплавляют с содой и выщелачивают сплав водой; остаток от водной вытяжки растворяют в соляной кислоте и выделяют свинец сероводородом.

Крайняя длительность метода заставляет ограничивать его применение полными анализами и анализами повышенной точности.

Определение свинца в рудах, содержащих сурьму и висмут. При выделении свинца в виде сульфата сурьмы и висмута частично осаждаются вместе с ним. Разделение свинца и висмута описано в разделе «Висмут и его руды». В присутствии сурьмы ее осаждают вместе со свинцом сероводородом и разделяют сульфидом натрия. Можно также разложить навеску сплавлением с содой и серой (стр. 572). В случае анализа сурьмяно-свинцовых минералов хорошие результаты дает выделение сурьмы сероводородом при концентрации соляной кислоты 1 : 5 (стр. 594).

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ ПОСЛЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ЕГО В ВИДЕ СУЛЬФАТА

Весовой метод применяют при содержании свинца ниже 0,2—0,3 %, когда объемные методы недостаточно надежны. Весовым методом пользуются также для определения больших количеств свинца при полных анализах минералов и при единичных контрольных анализах.

В зависимости от состава руды применяют два метода ее разложения: либо выделяют свинец в форме сульфата вместе с нерастворимым остатком, либо разлагают руду так, чтобы свинец остался в растворе. В первом случае нерастворимый остаток, содержащий сульфат свинца, отфильтровывают, извлекают свинец уксусом или соляной кислотой и из уксуснокислого раствора сероводородом выделяют сульфид свинца. Во втором случае раствор переводят в солянокислый и осаждают сульфид свинца при концентрации соляной кислоты 0,5 : 100.

Осадок сульфида свинца по отстаивании отфильтровывают, промывают сероводородной водой, подкисленной соляной кислотой,

затем растворяют в разбавленной азотной или горячей соляной кислоте, добавляют 5—10 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Если раствор при этом потемнеет, добавляют 2—3 капли HNO_3 и снова нагревают до появления паров. Обработку повторяют до получения бесцветного раствора и белого осадка сульфата свинца. По охлаждении добавляют 20—40 мл воды, нагревают раствор до кипения, вновь охлаждают¹ и через 3—4 часа отфильтровывают сульфат свинца.

Осадок промывают холодной 1% H_2SO_4 , помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно высушивают и озоляют при возможно более низкой температуре. К остатку прибавляют 1—2 капли конц. HNO_3 , выпаривают, затем прибавляют 1—2 капли H_2SO_4 (1:1), нагревают до прекращения выделения паров серной кислоты и прокалывают при 300—400° (на краю муфеля или на горелке).

Еще лучше фильтровать осадок через взвешенный тигель с пористым дном. Осадок промывают 1% H_2SO_4 , затем спиртом и сушат при 120—130°.

Для пересчета PbSO_4 на свинец вес осадка умножают на 0,6832.

3. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Этот метод находит применение при полных анализах, особенно в тех случаях, когда введение серной кислоты нежелательно. Он удобен при анализе медных минералов и руд, не содержащих значительных количества висмута, сурьмы и мышьяка. Выделение свинца на аноде может быть объединено с выделением меди на катоде.

Ртуть, мышьяк и фосфор препятствуют полному выделению свинца; серебро и висмут (а также марганец, мышьяк и сурьма) загрязняют осадок на аноде.

Анализируемый раствор не должен содержать хлоридов. Поэтому, если при разложении применялась соляная кислота, ее удаляют повторным выпариванием с азотной.

При больших количествах свинца осадок иногда недостаточно плотно держится на аноде. Поэтому рекомендуется применять в качестве анода чашки с матовой поверхностью; при малом количестве свинца можно пользоваться и сетчатым анодом.

Ход анализа. Электролиз ведется из азотнокислого раствора, не содержащего хлоридов. Объем раствора 100—150 мл, содержание свободной азотной кислоты 10% (по объему). Анодом служит чашка. Катод — сетчатый или дисковый. Сила тока 1,5—1,8 а, напряжение 2,5—3 в, температура 70—80°. Перемешивание раствора не рекомендуется [34], так как оно нередко ведет к частичному растворению меди, а иногда и свинца. Продолжительность электролиза 35—40 мин.

Если из этого же раствора осаждают медь, то для полного ее выделения указанная кислотность раствора слишком велика. В этом случае после выделения свинца, не прерывая тока, добавляют 2—3 мл H_2SO_4 (для получения более плотного осадка меди) и осторожно, по стенкам приливают 20 мл 10% раствора NH_4OH ; электролиз продолжают до полного выделения меди.

По окончании электролиза, не прерывая тока, сливают раствор сифоном и промывают электроды водой. Выключают ток, окончательно промывают элект-

¹ Для более полного выделения свинца полезно добавить 10—20 мл спирта.

тремя водой, затем спиртом, сушат анод при 180° и взвешивают двуокись свинца. Для пересчета на свинец вес двуокиси свинца умножают на 0,8662.¹

Если осадок двуокиси свинца очень мал, определение заканчивают колориметрическим методом. В присутствии висмута, мышьяка или марганца, которые могут загрязнять осадок двуокиси свинца, лучше растворить последний в небольшом количестве азотной кислоты (1:1) с несколькими каплями перекиси водорода и закончить определение объемным методом.

4. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ СВИНЦА

По опыту лаборатории ВСЕГЕИ наиболее удобным методом определения малых количеств свинца является видоизмененный нами рubeанатный метод, разработанный К. Б. Яцимирским и Ф. Д. Кашириной [14] для анализа металлов. Метод этот позволяет работать с малыми навесками, является достаточно скорым и простым по выполнению и дает возможность определять 0,003—0,5 мг Pb в 50 мл раствора.

Косвенный молибдатный метод значительно сложнее, но не требует применения дорогих или дефицитных реактивов.

Рубеанатный метод

В щелочной среде свинец образует с рубеановодородной кислотой ($\text{H}_4\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2$) интенсивно окрашенное в желтый цвет малорастворимое соединение, которое медленно разлагается с образованием сульфида. Прибавление желатины в качестве защитного коллоида [36] повышает устойчивость окраски до 8—10 час., что расширяет границы применения метода и позволяет производить массовые анализы способом стандартных серий.

Определению мешают железо, медь, цинк, никель, кобальт, марганец, кадмий, хром; поэтому свинец предварительно выделяют в виде сульфата.

Ход анализа. Навеску 0,3—0,5 г разлагают кислотами и выделяют свинец в виде сульфата. Осадок растворяют в нескольких миллилитрах горячей соляной кислоты (1:1).

При анализе карбонатных или баритовых руд навеску разлагают без введения серной кислоты и выделяют свинец раствором аммиачной перекиси водорода. Осадок растворяют в соляной кислоте и выпаривают раствор с серной кислотой до появления паров, чтобы отделить свинец от железа и других примесей. Отфильтрованный и промытый осадок сульфата свинца растворяют в горячей соляной кислоте (1:1).

Полученный тем или иным путем солянокислый раствор упаривают до объема 1—2 мл, добавляют 10—20 мл горячей воды и нагревают до кипения. По охлаждении переносят раствор в мерную колбу емкостью 50—100 мл и разбавляют водой до метки. Из полу-

¹ Весовое определение свинца в виде PbO_2 не следует применять при высоком содержании свинца, так как состав осадка не вполне постоянен.

ченного раствора отбирают аликвотную часть, отвечающую содержанию свинца 0,003—0,5 мг, нейтрализуют 1 н. раствором КОН и переносят в колориметрическую пробирку или цилиндр Эггера емкостью 50 мл. К раствору прибавляют 5 мл 0,5% свежеприготовленного раствора желатин, 2,5 мл 1 н. раствора КОН, разбавляют водой почти до метки и добавляют 0,6 мл 0,25% раствора рубеоноводородной кислоты. Окраску, максимум интенсивности которой достигается через 2—3 мин., сравнивают с окрасками серии стандартных растворов, которые готовят одновременно с пробой.

В колориметрические пробирки вливают отмеренные количества стандартного раствора свинца,¹ затем приливают растворы желатин, щелочи, воду и рубеоноводородную кислоту в тех же количествах и в той же последовательности, как при анализе пробы. Через несколько минут производят сравнение окрасок.

Косвенный молибдатный метод

Метод основан на выделении молибдата свинца из уксуснокислого раствора и последующем колориметрическом определении молибдена после растворения осадка в разбавленной серной кислоте.

С помощью этого метода можно определять свинец при содержании его 0,1—0,5 мг в 100 мл раствора.

Ход анализа. Выделенный тем или иным путем свинец переводят в уксуснокислый раствор, содержащий 1—2 мл свободной CH_3COOH . Раствор, имеющий объем 30—40 мл, нагревают до кипения, приливают 5—10 мл 0,5% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и кипятят до свертывания осадка (5—10 мин.). Осадок отфильтровывают через тампон из беззольной бумажной массы, вложенный в маленькую воронку, промывают 5—6 раз горячей водой, подкисленной уксусной кислотой, и растворяют в горячей разбавленной серной кислоте (1:9), наливая ее небольшими порциями на фильтр.

Раствор собирают в стакан, в котором производилось осаждение, охлаждают до комнатной температуры и переводят в цилиндр с притертой пробкой емкостью 100 мл. К раствору добавляют роданид аммония и хлорид олова и определяют молибден по оранжевой окраске комплексного соединения (стр. 804). Если количество свинца превышает 0,5 мг, отбирают аликвотную часть раствора и разбавляют серной кислотой (1:9).

По количеству молибдена вычисляют содержание свинца. Переводный множитель — 2,158.

Удобно пользоваться стандартным раствором, отвечающим содержанию 0,2 мг Pb в 1 мл. Для его приготовления 0,1390 г MoO_3 растворяют при нагревании в 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1). Раствор разбавляют водой до 1 л. 1 мл этого раствора содержит 0,0926 мг Mo и соответствует 0,20 мг Pb. При от-

¹ Стандартные растворы свинца готовят растворением чистого свинца в азотной кислоте. Применяют растворы, содержащие 0,01—0,3 г Pb в 1 л.

существенно химически чистой трехокиси молибдена можно приготовить стандартный раствор, растворив навеску молибдата аммония. Титр раствора устанавливается весовым методом (осаждением и взвешиванием молибдата свинца см стр. 810).

МЕДЬ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Анализ руд на содержание меди обычно требует предварительного ее выделения.

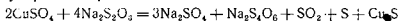
Разложение навески, как правило, производится обработкой ее азотной кислотой или царской водкой. Для последующего выделения меди из полученного раствора азотную кислоту надо удалить выпариванием раствора с серной кислотой или многократным выпариванием с соляной кислотой. Нерастворимый остаток должен быть отфильтрован после удаления азотной кислоты.

Свинец обычно осложняет выделение меди из раствора, поэтому в случае присутствия свинца желательно его выделение в форме сульфата.

Из полученного тем или иным путем соляно- или сернокислого раствора медь выделяется чаще всего в форме сульфида.

Сульфид меди может быть выделен сероводородом количественно как из солянокислого, так и из сернокислого растворов при высокой их кислотности. Обычно, однако, осаждение меди производится из умереннокислых растворов вместе с другими металлами, осаждаемыми сероводородом. Для отделения мышьяка и сурьмы осадок сульфидов обрабатывают раствором сульфида натрия, переводящего их в растворимые тиосульфаты. Замена сульфида натрия сульфидом аммония недопустима, так как при этом медь частично переходит в раствор.

Легко достигается выделение меди из слабокислых растворов тиосульфатом натрия



Осадок сульфида меди может быть загрязнен свинцом (если он не отделялся), мышьяком, сурьмой, висмутом. При дальнейшем сжигании осадка большая часть мышьяка и сурьмы удаляется. Остаточная их часть, равно как и другие примеси, не мешает последующему определению меди.

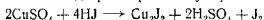
Электролитическое выделение меди из сернокислого или азотнокислого раствора позволяет объединять операции выделения меди и конечного ее определения по привесу катода. Выделение осуще-

свляется либо обычным электролизом с внешним источником приложенного напряжения (аккумулятором), либо внутренним электролизом без внешнего источника тока. Электролитическое выделение меди может быть осуществлено лишь при отсутствии в растворе других ионов, осаждаемых на катоде.

К электролитическим методам примыкает метод выделения меди путем цементации на поверхности металла с более высоким отрицательным электродным потенциалом (цинка, алюминия, железа и т. д.). Примеры удаления меди этим методом можно найти в разделах «Олово и его руды» и «Цинк».

Отметим далее метод выделения меди, предварительно восстановленной до одновалентной, осаждением ее солью Рейнке. Этот метод является наиболее специфичным и позволяет количественно осаждасть медь в присутствии любых катионов (кроме ртути, серебра и таллия, осаждаемых вместе с медью); осаждению не мешает присутствие винной и щавелевой кислот. Осаждение меди солью Рейнке в кислом растворе (при концентрации кислоты не более 3 н.) протекает количественно, и образующийся осадок может быть взвешен.

Наиболее распространенным методом определения меди является объемный иодометрический метод, основанный на восстановлении окисной меди до закисной иод-ионом и последующем титровании выделившегося иода раствором тиосульфата натрия



Определение выполняют в серноуксусном или уксуснокислом растворе, получаемом растворением предварительно выделенного осадка сульфида меди. Определению мешают окислители, в том числе и соли окисного железа, восстанавливающиеся иод-ионом с выделением элементарного иода. Мешают также висмут, дающий окрашенное соединение $\text{K}[\text{BiI}_4]$, мышьяк и сурьма, если они находятся в трехвалентной форме; пятивалентные мышьяк и сурьма мешают определению лишь при высокой кислотности раствора.

Экспрессное определение меди без отделения нерастворимого остатка и мешающих примесей, а также без предварительного выделения меди представляет особый интерес. После разложения навески раствор переводится в сернокислый и нейтрализуется аммиаком; железо связывается фтор-ионом в комплексе $(\text{FeF}_6)^{3-}$, а мышьяк и сурьма переводятся в пятивалентные соединения. Восстановление меди иод-ионом производится в слабокислом растворе, т. е. в условиях, в которых пятивалентные мышьяк и сурьма не восстанавливаются. Мешают высокие содержания никеля и кобальта: в их присутствии необходимо выделение меди в форме сульфида.

Объемные методы определения меди используют в тех случаях, когда содержание меди в руде превышает 0,1 %.

При малом содержании меди определение производят весовым или колориметрическим методом.

Весовое определение меди в форме окиси после прокаливании сульфидного осадка может быть применено лишь при малом количестве осажденной меди (порядка 10—20 мг).

Весовое определение с помощью соли Рейнке может быть рекомендовано в качестве контрольного для количеств меди в анализируемом растворе порядка 1—5 мг.

Для определения небольших количеств меди наиболее скорым и точным методом является полярографический (стр. 606).

II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

1. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Выделение меди тиосульфатом натрия и определение ее иодометрическим методом

Метод пригоден при содержании меди в руде не менее 0,1% и отсутствии больших количеств молибдена, мышьяка, сурьмы и висмута.

Существует ряд вариантов этого метода: восстановление меди иодидом калия в уксуснокислом растворе, восстановление меди иодидом калия в сернокислом растворе и восстановление меди смесью иодида и роданида калия. Во всех случаях выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия.

При восстановлении соли окисной меди смесью иодида и роданида калия достигается более четкое установление эквивалентной точки и уменьшается расход иодида калия. Роданид закисной меди менее растворим, чем ее иодид, поэтому при избытке роданид-иона равновесие реакции $\text{Cu}_2\text{I}_2 + 2\text{KSCN} \rightleftharpoons \text{Cu}_2(\text{SCN})_2 + 2\text{KI}$ сдвигается вправо. Восстановление соли окисной меди смесью иодида и роданида калия можно проводить в сернокислом или солянокислом растворе, но не в уксуснокислом, так как при низкой концентрации водородных ионов имеет место восстановление окисной меди роданид-ионом.

Наилучшим из всех указанных вариантов является метод перелоа прокаленной окиси меди в сернокислый раствор, с последующим иодометрическим определением в присутствии роданида.

Ход анализа. Первый вариант. Навеску руды 1—2 г разлагают царской водкой с последующим добавлением серной кислоты и выпариванием до появления паров ее. По охлаждении раствора его разбавляют водой, отфильтровывают нерастворимый остаток и сульфат свинца.

Сернокислый раствор нейтрализуют до слабокислой реакции содой или аммиаком и вводят в него разбавленную серную кислоту (1:2) с таким расчетом, чтобы раствор содержал 3—5% свободной H_2SO_4 .¹ Общий объем раствора не должен превышать 150—

¹ Меньшая концентрация кислоты может обусловить осаждение вместе с Cu_2S сульфидов, осаждающихся из слабокислых растворов.

200 мл. Раствор нагревают и прибавляют к нему горячий 10% раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Прибавление тиосульфата натрия ведут малыми порциями до обесцвечивания раствора (восстановление трехвалентного железа), а затем добавляют еще 5—6 мл избытка его. Раствор кипятят до полного просветления жидкости над осадком, сразу же после этого фильтруют горячим и промывают горячей водой до отрицательной реакции на железо [проба с $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$].

Далее фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, высушивают и прокаливают при невысокой температуре (темнокрасное каление муфеля). В этих условиях сгорает сера, улетучивается мышьяк, а медь превращается в окись. Сжигание осадка и последующую обработку остатка кислотой, а затем аммиаком следует проводить даже в том случае, если осадок от тиосульфата натрия имеет белый или желтоватый цвет, так как большие количества серы маскируют присутствие меди.

Прокаленный осадок переносят в небольшой стакан или колбочку и растворяют в 5—7 мл разбавленной HNO_3 (1:1); надо растворить также частицы осадка, которые могли остаться в тигле. По растворении осадка раствор выпаривают почти досуха, прибавляют 10—15 мл воды и по каплям раствор аммиака до появления синей окраски аммиаката меди. Затем раствор нагревают до исчезновения запаха аммиака. При этом выделяется осадок, состоящий из основной соли меди и ее гидроокиси, частично разлагающийся (чернеющий). Осадок растворяют при непродолжительном нагревании в 5—6 мл разбавленного раствора CH_3COOH (1:1). Раствор разбавляют 10—15 мл воды и по охлаждению прибавляют к нему 1—2 г КЖ. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия (сначала без индикатора). Когда раствор станет бледножелтым, прибавляют 5 мл раствора крахмала и заканчивают титрование. Оттитрованный раствор должен оставаться бесцветным в течение 3—4 мин.¹

Второй вариант. Осадок окиси меди, полученный прокаливанием выделенного сульфида меди, растворяют в 8 мл смеси кислот [34]² и выпаривают раствор до начала выделения паров серной кислоты. По охлаждению к раствору прибавляют 15 мл холодной воды, 1—2 г КЖ и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия.

Этот вариант проще и дает не менее точные результаты.

Третий вариант. К сернокислому или селенокислому раствору соли меди прибавляют 20 мл смеси иодида и роданида калия

! Быстрое возобновление синей окраски может объясняться недоброкачеством крахмала, чрезмерным разбавлением (объем раствора не должен превышать 60 мл) и высокой концентрацией солей аммония. Для предотвращения последнего источника ошибок следует оставлять поменьше азотной кислоты при выпаривании и полнее удалять аммиак перед введением уксусной кислоты.

² Смесь кислот готовят следующим образом: растворяют 60 мл конц. H_2SO_4 в 300 мл воды, охлаждают, прибавляют 350 мл конц. HCl , снова охлаждают и вводят 100 мл конц. HNO_3 .

и тотчас же титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия, добавляя под конец крахмал до исчезновения фиолетовой окраски. Осадок оттитрованной пробы имеет грязно-белый или грязно-фиолетовый цвет.

Содержание меди вычисляют по формуле

$$\% \text{ Cu} = \frac{VT100}{1000a} = \frac{VT}{10a}$$

где V — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование иода, мл;

T — титр раствора тиосульфата натрия по меди;

a — навеска руды, г.

Реактивы

1. *Тиосульфат натрия* — 0,05 н. и 0,1 н. растворы. Титр устанавливают по навеске электролитической меди в условиях применяемого метода.

2. *Смесь иодида и роданида калия* (или аммония). 125 г KSCN (или 100 г NH_4SCN) и 25 г KJ растворяют в 500—600 мл воды. Раствор разбавляют водой до 1 л.

Роданид калия или аммония следует испытать на присутствие восстановителей, окисляемых иодом [34]. Для этого 20 мл 0,1 н. раствора иода разбавляют 40 мл воды, подкисляют 5 мл H_2SO_4 (1:1) и титруют 0,05—0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. К другой порции раствора иода (20 мл) прибавляют 20 мл воды, 20 мл смеси иодида и роданида, подкисляют и титруют, как первый раствор. Если на титрование второго раствора идет меньше тиосульфата натрия, это свидетельствует о наличии восстановителя в смеси роданида и иодида. Если разница между двумя титрованиями не превышает 0,3—0,4 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, раствором можно пользоваться, вводя поправку.

Выделение меди сероводородом и определение ее иодометрическим методом

Выделение меди сероводородом производится в том случае, если медь нужно определить в ходе полного анализа руды; его следует предпочесть выделению тиосульфатом натрия также при малом содержании меди.

Ход анализа. Навеску руды разлагают кислотами (стр. 463). В тех случаях, когда введение сульфатов нежелательно, разложение навески ведут так, как описано на стр. 455.

Сернистый или сернистый раствор, содержащий не более 5 мл свободной кислоты на 100 мл раствора, насыщают сероводородом до коагуляции осадка и просветления. Осадок отфильтровывают и промывают сероводородной водой, слегка подкисленной серной кислотой.

Если руда не содержит металлов, сульфиды которых растворяются в сульфиде натрия, осадок сульфида меди прокалывают и растворяют в кислотной смеси (стр. 464); далее раствор переводят в сернистый и определяют медь объемным иодометрическим методом (предпочтительно с введением роданида).

Если руда содержит мышьяк, сурьму и олово, сульфидный осадок вместе с фильтром переносят в стакан и обрабатывают при нагревании 15—20 мл 10% раствора Na_2S . После отстаивания осадка

его отфильтровывают и промывают водой, содержащей сульфид натрия, а под конец несколько раз водой, насыщенной сероводородом.

Дальнейшую обработку осадка и определение меди производят по любому варианту первого метода.

Ускоренный иодфтористый метод определения меди

Метод этот основан на связывании железа в комплексный ион $(FeF_6)^{3-}$ введением фторидов и выполнении иодометрического определения при столь малой кислотности раствора ($pH = 3,5-4$), при которой пятивалентный мышьяк не восстанавливается иод-ионом. Метод позволяет вести определение в соляно- или сериофосфатном растворе без предварительного отделения меди от мышьяка и железа.

Определению меди мешают высокие содержания никеля и кобальта. В случае их наличия в руде следует выделить медь тиосульфатом натрия.

Приводим вариант полумикроопределения меди этим методом, разработанный С. Ю. Файнбергом [34].

Ход анализа. Навеску руды от 0,1 г (для богатых руд и концентратов) до 0,5 г (для бедных руд) помещают в стакан или коническую колбу емкостью 50—100 мл, смачивают водой, добавляют 2—5 мл PCl_5 , оставляют на холоду на 5 мин., затем выпаривают почти досуха. Далее прибавляют 1,5—2,5 мл конц. HNO_3 , 0,2 г $KClO_3$ и оставляют на 2—3 мин. При отсутствии хлората калия можно применять для окисления сульфидных руд азотную кислоту, насыщенную бромом [10]; для окисленных руд достаточно 1,5 мл HNO_3 . И в том и в другом случае раствор выпаривают почти досуха, затем прибавляют 2 мл H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают до выделения густых паров. По охлаждении осторожно обмывают стенки стакана (колбы) 5—10 каплями воды и снова нагревают смесь до растворения сульфатов.

При высоком содержании железа растворение можно ускорить, если после добавления воды нейтрализовать избыток кислоты — раствор с осадком сульфатов осторожно нейтрализуют аммиаком до слабого пожелтения, затем нагревают до растворения солей.

Раствор охлаждают и нейтрализуют аммиаком до выделения осадка гидроксида железа, избегая избытка аммиака. Признаком правильно проведенной нейтрализации является отсутствие запаха аммиака при встряхивании раствора; при наличии запаха аммиака прибавляют 1—2 капли разбавленной H_2SO_4 . Затем прибавляют 0,3—1,2 г NH_4HF_2 и перемешивают до тех пор, пока раствор не станет бесцветным или голубым (в зависимости от содержания меди). При отсутствии кислого фторида аммония его можно заменить плавиковой кислотой — аммиак добавляют до образования гидроксида железа, затем по каплям прибавляют плавиковую кислоту, пока раствор не станет бесцветным или голубым.

Стенки стакана (колбы) обмывают небольшим количеством воды; объем раствора не должен превышать 5 мл. Раствор охлаждают, добавляют 0,3—0,5 г KI и титруют выделившийся иод 0,025 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Титрование ведут с помощью микробюретки емкостью 5 мл с кончиком, оттянутым в тонкий капилляр. При анализе концентратов титруют 0,04 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Титр растворов тиосульфата натрия устанавливают по стандартным растворам электролитической меди, содержащим соответственно 0,1 и 0,3 г Cu в 100 мл. Навески меди растворяют в азотной кислоте и переводят растворы в сернистые повторным выпариванием с серной кислотой. Для установки титра тиосульфата натрия к аликвотной части раствора прибавляют 1 мл 8% раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и далее поступают так же, как при анализе пробы.

2. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Определение меди в форме окиси

Определение меди в форме окиси после ее выделения в виде сульфида дает хорошие результаты при содержании меди не выше 10—15 мг. При высоком содержании меди возможно частичное восстановление окиси до закиси. Небольшие количества мышьяка и сурьмы не мешают определению, так как они удаляются при прокаливании сульфида меди; при более высоком содержании их необходимо отделить в форме тиосолей.

Ход анализа. Отфильтрованный и промытый осадок сульфида меди, выделенного сероводородом или тиосульфатом натрия, осторожно озолотят в фарфоровом тигле и прокаливают при невысокой температуре до полного удаления серы. Озоление фильтра с осадком следует начинать осторожно, чтобы не допустить потери меди при энергичном сгорании серы.

Остаток в тигле обрабатывают при нагревании несколькими каплями азотной кислоты (1:1), выпаривают кислоту досуха и нагревают до перехода нитрата меди в окись (остаток чернеет), после чего прокаливают до постоянного веса.

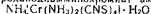
Взвешенную загрязненную окись меди растворяют в небольшом количестве азотной кислоты, разбавляют раствор водой и добавляют избыток аммиака. Осадок, состоящий в основном из гидроксидов железа, отфильтровывают через небольшой фильтр, промывают горячей водой, содержащей аммиак, сжигают в том же тигле и прокаливают до постоянного веса. Разность двух взвешиваний дает содержание окиси меди.

Если осадок от аммиака велик, лучше не определять медь по разности, а выпарить аммиачный фильтрат досуха во взвешенном фарфоровом тигле, прокалить и взвесить осадок очищенной окиси меди.

Переводный множитель CuO на Cu — 0,7989.

Определение меди осаждением солью Рейнке

Соль Рейнке — тетраародиаминохромат аммония состава



образует практически нерастворимые соединения с ртутью, одновалентной медью, серебром и таллием [34]. Осаждению меди не мешает присутствие других катионов.

Для восстановления окисной меди в закисную применяют соединения двухвалентного олова (SnCl_2 и K_2SnCl_4). Осаждение ведется в умереннокислом растворе.

Ход анализа. Навеску разлагают смесью кислот (стр. 463) и выпаривают раствор до появления густых паров серной кислоты. По охлаждении раствор разбавляют, нагревают до растворения сульфатов и нерастворимый остаток (вместе с сульфатом свинца) отфильтровывают.

Фильтрат разбавляют водой до 120 мл, нагревают почти до кипения и при помешивании вливают по каплям раствор восстановителя до полного обесцвечивания. Затем добавляют избыток восстановителя (2 мл) и небольшими порциями, при непрерывном перемешивании, 10 мл свежеприготовленного раствора соли Рейнке. При этом выпадает светложелтый осадок, а раствор окрашивается в красный цвет¹. Раствор нагревают (не выше 90°), дают осадку отстояться в течение 40—50 мин. и фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном № 4. Осадок промывают холодным раствором соляной кислоты (5:95), затем несколько раз теплой водой, а под конец спиртом и высушивают в термостате при 110°.

Переводный множитель на медь (эмпирический) — 0.1636.

Реактивы

1. Свежеприготовленный раствор соли Рейнке. Растворяют 1 г соли Рейнке² в 100 мл HCl (5:95) при нагревании до 50—60° и фильтруют раствор.

2. Хлоростаннит калия 15 г SnCl_2 растворяют в небольшом количестве воды. Если раствор мутнеет, добавляют несколько капель разбавленной соляной кислоты. Затем к раствору прибавляют 15,5 г KCl , растворенного в минимальном количестве воды. При охлаждении (на льду) выпадают кристаллы хлоростаннита калия $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Если соль не кристаллизуется после охлаждения, раствор немного выпаривают на водяной бане.

Хлоростаннит калия можно приготовить из эквивалентного количества металлического олова, которое растворяют в соляной кислоте с последующим добавлением хлорида калия.

3. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Электролитический метод выделения и определения меди пригоден как при малом, так и при высоком ее содержании, он удобен для выделения меди (или основной ее части) при определении примесей в минералах и концентратах, богатых медью. Достоинством метода является его наглядность: малейшие загрязнения отражаются на окраске выделенной меди.

Применение данного метода ограничивается необходимостью употребления платины, а также длительностью его, так как во многих случаях приходится предварительно отделять медь от сопутствующих элементов. При электролизе количественно выделяются с медью серебро и висмут, при значительном содержании частично осаждаются также мышьяк, молибден и сурьма. От небольших количеств примесей осадок меди во многих случаях может быть очищен повторным осаждением из свежего электролита.

Железо мешает полное выделение меди. Влияние его может быть устранено, если производить электролиз из сернокислого раствора, содержащего

¹ 10 мл раствора соли Рейнке достаточно для осаждения 10 мг Cu . Если количество меди неизвестно, раствор соли Рейнке добавляют до появления красной окраски осаждаемого раствора.

² Синтез соли Рейнке см. Файнберг [34].

большие количества аммонийных солей. Можно также восстанавливать железо гидразином, прибавляя его в процессе электролиза малыми порциями.

Обычно электролиз проводят в азотнокислом растворе (2—3 мл конц. HNO_3 и 5 г NH_4NO_3 в 100 мл) или в растворе, содержащем в 100 мл 2—3 мл конц. HNO_3 и 0,5—1 мл H_2SO_4 . При высоком содержании железа применяют раствор, содержащий в 100 мл 0,5—1 мл H_2SO_4 и 3—5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В случае неподвижного электролита медь выделяют при напряжении 2—2,5 в и силе тока порядка 0,5 а; в случае перемешивания электролита силу тока увеличивают до 1—1,5 а при том же напряжении.

В качестве катода могут применяться электроды любой формы; удобны сетчатые электроды Фишера или Винклера. Анодом служит платиновая спираль или сетка.

Осадок меди должен быть плотным, блестящим и иметь розовый цвет. Если осадок темный, его растворяют в азотной кислоте и либо повторяют электролиз со свежим электролитом, либо заканчивают определение меди объемным или колориметрическим методом.

Малые количества меди могут быть с большой точностью выделены методом внутреннего электролиза (без применения внешнего тока). При большем содержании меди возможно ее частичное осаждение на аноде (цементация); в этих случаях применяют диафрагму (стр. 531).

Катодом служит платиновая сетка. В качестве анода применяют стержень или пластинку из железа (или алюминия). Анод должен быть сделан из чистого металла, не содержащего меди. Малые количества сопутствующих металлов (висмут, мышьяк, сурьма) выделению меди не мешают. Трехвалентное железо окисляет медь, выделяющуюся на катоде. В процессе электролиза при растворении анода железо восстанавливается. Однако этот процесс идет очень медленно: его можно ускорить добавлением сульфата гидразина.

Метод определения меди внутренним электролизом находит применение при контрольных анализах бедных руд, не содержащих больших количеств других тяжелых металлов. Определение висмута и меди при их совместном присутствии описано в разделе «Висмут и его руды»; там же даны схемы установки для внутреннего электролиза.

Ход анализа. Руду разлагают обычным способом и выпаривают раствор с серной кислотой до полного удаления азотной кислоты. Сернокислый раствор нейтрализуют аммиаком до мути, добавляют 4 мл H_2SO_4 (1:1) и 10 мл 10% раствора сульфата гидразина, затем раствор разбавляют до 200 мл, нагревают до 80—90° и погружают в него электроды, соединенные медной клеммой.¹ Во время электролиза раствор продолжают подогревать. Обычно выделение меди заканчивается через 35—40 мин. Для контроля полноты выделения меди в электролит вставляют свежие электроды.

По окончании электролиза электроды вынимают, обмывают дистиллированной водой и либо высушивают и взвешивают платиновый катод с осадком, либо растворяют осадок и определяют медь объемным или колориметрическим методом.

4. ЭКСПРЕССНЫЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Определение основано на образовании окрашенного в синий цвет комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Определению мешают никель, кобальт и хром, дающие окрашенные комплексные катионы, а также элементы, образующие нерастворимые гидроксиды. Органические вещества также нередко искажают окраску. Так как медь образует с аммиаком несколько комплексов, обладающих неодина-

¹ Анод предварительно очищают наждачной бумагой. Если применяют алюминиевый анод, его погружают на 1 мин. в 25% раствор едкой щелочи, затем промывают водой.

ковым поглощением, то количество аммиака должно быть одинаковым в стандартном и испытуемом растворах.

Ход анализа. Навеску 1—2 г разлагают 10 мл конц. HNO_3 ; если руда разлагается плохо, прибавляют 1 г KClO_3 . По растворении приливают 20 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до выделения обильных паров серной кислоты. После охлаждения прибавляют 50 мл воды, нагревают раствор до кипения, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой. В стакан с фильтратом прибавляют 25 мл NH_4OH и нагревают до коагуляции гидроокисей. Затем осадок вместе с раствором переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, тщательно обмывают стакан водой, переносят промывные воды в колбу и охлажденный раствор разбавляют водой до метки. После перемешивания и отстаивания отфильтровывают через сухой фильтр часть раствора для колориметрирования.

Определение может производиться различными методами.

При определении по методу стандартных серий раствор отфильтровывают и сухую колориметрическую пробирку с притертой пробкой и меткой на 50 мл. В такие же пробирки наливают из бюретки 5—20 мл стандартного раствора меди, содержащего 0,1 мг Cu и 1 мл, добавляя по 4 мл H_2SO_4 (1:1) и по 15 мл NH_4OH , по охлаждению доливают водой до метки.

По данным С. Ю. Файнберга [34] около 10% Cu адсорбируется осадком гидроокисей, поэтому рекомендуется вводить соответствующую поправку в результаты определения.

Сравнение интенсивности окрасок производят на белом фоне. Так как содержание аммиака влияет на интенсивность окраски, пробирки следует закрывать. При стоянии окраска бледнеет.

При определении фотоколориметрическим путем калибровочную кривую строят по раствору, содержащему примерно то же количество железа и образцу, так же, как испытуемый раствор. Измерение интенсивности окраски производят при длине волны около 620 мμ.

Приготовление стандартного раствора меди

0,1 г электролитической меди растворяют в 15 мл HNO_3 (1:1); по растворении прибавляют 20 мл H_2SO_4 . После охлаждения разбавляют холодной водой, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до метки.

ЦИНК

Химические методы определения цинка требуют предварительного отделения его от большинства сопутствующих элементов, что осложняет анализ и обуславливает значительное число вероятных источников ошибок определения. Особенно трудным является определение цинка при малом его содержании и высоком содержании других металлов, в частности железа.

1. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ

В большинстве случаев цинк может быть переведен в раствор кипячением навески с соляной кислотой. Этот метод имеет то преимущество, что в раствор переходит значительно меньшее количество мешающих компонентов, так как основная масса сульфидов железа

остается в нерастворимом остатке. Однако при поступлении руд нового типа необходимо проверить их на полноту извлечения цинка соляной кислотой.

Более полное разложение навески руды достигается добавлением окислителя (азотная кислота, хлорат калия, бром) с последующим удалением его и выпариванием с серной или соляной кислотой. В последнем случае следует выпаривать только до получения влажного остатка и не нагревать его при высокой температуре ввиду заметной летучести хлорида цинка.

II. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ЦИНКА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. ОТДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ СЕРОВОДОРОДНОЙ ГРУППЫ

Отделение может быть произведено насыщенном растворе, полученном после разложения навески, сероводородом; раствор при этом должен содержать не менее 5 мл серной или соляной кислоты в 100 мл. Вместо сероводорода в качестве осадителя можно применить тиосульфат натрия. Для отделения меди иногда применяют металлический алюминий.

Свинец обычно отделяют в виде сульфата вместе с нерастворимым остатком; он может быть также удален вместе с другими металлами сероводородной группы осаждением сероводородом.

Отделение сероводородом

Сернокислый или солянокислый раствор, полученный после разложения навески, приводят к содержанию соляной или серной кислоты 5 : 100 и пропускают сероводород до коагуляции осадка и просветления раствора. Если проба содержит мышьяк, осаждение начинают при кислотности 1 : 4—1 : 5, пропускают сероводород в течение 15—20 мин., после чего разбавляют раствор до концентрации кислоты 5 : 100.

Осадку сульфидов дают отстояться, отфильтровывают и промывают 2% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, содержащим сероводород и подкисленным серной кислотой.

Отделение меди тиосульфатом натрия

Отделение меди тиосульфатом натрия описано на стр. 463.

Если в дальнейшем тиосульфат натрия мешает анализу, его разрушают кипячением кислого раствора; выпадающую при этом серу отфильтровывают.

Необходимо учитывать, что при осаждении тиосульфатом натрия кадмий остается в растворе вместе с цинком.

2. ОТДЕЛЕНИЕ ЦИНКА ОТ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Наиболее сложной и ответственной задачей является отделение цинка от катионов III аналитической группы — железа, алюминия, марганца, никеля, кобальта, хрома и титана.

Применяемые для этой цели методы можно разделить на две группы: к первой группе относятся методы выделения цинка в осадок (сопутствующие ионы остаются в растворе), ко второй — методы осаждения сопутствующих ионов (цинк остается в растворе). Первый путь принципиально правильнее, в особенности для тех случаев, когда содержание цинка невелико по отношению к содержанию сопутствующих элементов. Второй путь удобен при значительном содержании цинка и относительно небольшом содержании сопутствующих элементов, а также при подготовке растворов к объемному определению цинка.

Кроме того, возможно выделение цинка экстрагированием его роданидного комплекса органическими растворителями. При этом достигается также отделение цинка от металлов группы меди.

Выделение цинка сероводородом

Вследствие меньшей растворимости сульфида цинка (по сравнению с растворимостью сульфидов железа, марганца, никеля и кобальта), он выпадает из более кислого раствора, чем сульфиды других элементов этой группы.

Чтобы добиться полного осаждения сульфида цинка, его выделяют сероводородом из слабокислого раствора и под конец частично нейтрализуют раствор до начала выделения темноокрашенных сульфидов сопутствующих металлов. В этих условиях цинк осаждается полностью. Осадок сульфида в дальнейшем подвергается очистке. Хорошие результаты дает также регулирование pH раствора введением в него буферных смесей. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, при осаждении сульфида цинка из сернискокислого раствора осадок лучше фильтруется.

Выделение цинка сероводородом из слабокислого раствора можно производить как с предварительным отделением железа, так и без него.

Выделение цинка без предварительного отделения железа. После отделения сероводородом меди и других металлов сероводородной группы фильтрат нейтрализуют аммиаком до изменения цвета бумажки конго, а затем подкисляют серной кислотой до обратного перехода цвета бумажки в синий. При нейтрализации фильтрата вместе с сульфидом цинка выпадает черный осадок сульфида железа, растворяющийся при осторожном подкислении раствора; при этом остается осадок сульфида цинка и серы, окрашенный в белый или желтоватый цвет. После этого через раствор пропускают сероводород. Если осадок остается белым, разбавляют раствор водой до тех пор, пока осадок не почернеет от начинающего выпадать

сульфида железа, что свидетельствует о закончившемся осаждении цинка. Сероводород пропускают еще в течение 5—10 мин. и оставляют раствор на ночь, после чего осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 5—6 раз 5% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Промытый осадок смывают с фильтра в колбу или стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют в соляной кислоте с добавлением нескольких капель перекиси водорода. Раствор кипятят, добавляют избыток аммиака, фильтруют осадок гидроокиси железа и промывают его несколько раз 2% раствором NH_4OH . Затем осадок гидроокиси железа растворяют в небольшом количестве соляной кислоты и переосаждают избытком аммиака. В соединенных аммиачных фильтратах практически содержится весь цинк.

Выделение цинка с предварительным отделением железа. После отделения сероводородом меди и других металлов сероводородной группы фильтрат кипятят до удаления сероводорода и окисляют железо перекисью водорода или бромной водой. Далее осаждают гидроокиси железа и алюминия аммиаком, вводимым до изменения цвета метилового красного; при этом в растворе должно быть достаточное количество солей аммония (не менее 5 г на 200 мл). Осадок отфильтровывают, промывают несколько раз водой, содержащей хлорид аммония, и растворяют в соляной кислоте. Алюминий и железо переосаждают в форме основных ацетатов, как описано на стр. 420.

Далее фильтраты соединяют, выпаривают до объема 200—400 мл, нейтрализуют по метиловому оранжевому аммиаком, подкисляют 0,5 мл 1 н. раствора H_2SO_4 и насыщают сероводородом. Осадок сульфида цинка после отстаивания отфильтровывают через плотный фильтр и промывают раствором сульфата аммония. Для проверки полноты осаждения цинка к фильтрату прибавляют несколько капель разбавленного раствора аммиака.

Выделение цинка метиловым фиолетовым

Метод предложен М. А. Половым [8] для определения цинка в железных рудах. Он основан на изученной В. И. Кузнецовым [3] реакции между роданидным комплексом цинка $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ и метиловым фиолетовым, в результате которой образуется малорастворимое соединение.

Выделению цинка не мешают двувалентное железо, алюминий и щелочноземельные металлы. Влияние кобальта, никеля и молибдена устраняется введением фосфорной кислоты. Медь предварительно отделяется металлическим алюминием.

Лаборатория ВСЕГЕИ разработала вариант этого метода, используя его также для подготовки раствора к полярографическому определению цинка. Метод дает хорошие результаты при содержании цинка до 1% и не слишком высоком содержании других цветных металлов; он удобен для определения цинка в железных рудах.

Ход анализа. Солянокислый раствор, полученный разложением навески руды 0,1—0,5 г, выпаривают до объема 2—3 мл, разбавляют 5—10 мл воды и вводят в него алюминисевую пластинку с площадью около 0,5 см². Раствор нагревают до 30—40°. Конец восстановления меди и железа устанавливают по обесцвечиванию жидкости; если она окрашена в желтоватый цвет, что может быть обусловлено присутствием в растворе взвеси основных солей, прибавляют несколько капель соляной кислоты. Восстановленный раствор разбавляют 25—30 мл воды, нагревают до кипения и после 5—10 мин. кипячения отфильтровывают осадок и промывают его подкисленной водой (2 мл конц. HCl на 1 л воды). Фильтрат должен быть прозрачным; объем его не должен превышать 100 мл. Осадок отбрасывают.

В подготовленный таким образом раствор вводят 2 мл H₃PO₄ (уд. вес 1,7) и 5—10 мл раствора метилового фиолетового. После прибавления каждого реактива раствор тщательно перемешивают. При надлежащей кислотности раствор, после введения метилового фиолетового, приобретает темнозеленую окраску; если он окрашен в фиолетовый или сине-фиолетовый цвет, необходимо повысить кислотность, добавив 1—2 мл H₃PO₄.

В темнозеленый раствор, при энергичном взбалтывании, вводят 5 мл раствора KSCN или NH₄SCN. Тотчас выпадает темнофиолетовый осадок, который быстро отфильтровывают через неплотный фильтр и промывают 8—10 раз промывной жидкостью (реактив 2). Фильтрат должен иметь сине-зеленый цвет, а промывная жидкость — синий. Если фильтрат оказывается бесцветным, это свидетельствует о недостатке реактива и неполноте осаждения цинка. В этом случае анализ следует повторить. При долгом стоянии фильтрат темнеет и в проходящем свете приобретает красноватый оттенок.

Промытый осадок переносят в фарфоровый тигель, подсушивают и озолотят при 500—600°. Прокаленный осадок окиси цинка, загрязненный железом, имеет грязновато-желтоватый оттенок. По охлаждении тигля осадок смачивают 2—3 каплями воды и растворяют при нагревании в 2—3 мл конц. HCl. По растворении осадка раствор разбавляют водой, переносят в стакан емкостью 100 мл, прибавляют несколько капель перекиси водорода и осаждают железо избытком аммиака. Осадок гидроокиси железа отфильтровывают. Если он едва заметен, его можно не пересаживать, в противном случае пересаживание необходимо. Осадок промывают 2% раствором NH₄NO₃ с добавкой аммиака. В фильтрат вводят 5—10 мл 5% раствора (NH₄)₂HPO₄ и прибавляют избыток аммиака. Если после стояния выпадает осадок (фосфаты кальция, магния, марганца, алюминия), его отфильтровывают. В фильтрате практически содержится весь цинк.

Реактивы

1. *Метилловый фиолетовый.* 1,5 г тонкоизмельченного порошка растворяют при нагревании в смеси 85 мл воды и 15 мл этилового спирта. Перед употреблением раствор отфильтровывают.

2. *Промывная жидкость* К 1 л воды прибавляют 1 мл H_3PO_4 (уд. вес 1,7), несколько капель раствора метилового фиолетового и 0,5—1 мл 25% раствора KSCN или NH_4SCN .

Примечание. Следует учитывать, что продажный реактив — метиловый фиолетовый — почти всегда загрязнен тяжелыми металлами, в частности медью, а иногда содержит и цинк; поэтому необходим контрольный холостой опыт.

Выделение цинка экстрагированием роданидного комплекса

Метод основан на различии в стойкости роданидных комплексов цинка и сопутствующих ему металлов.

Роданидные комплексы цинка, железа, меди, частично никеля, кобальта и кадмия извлекаются из сернокислого раствора изоамиловым спиртом. При промывании спиртовой вытяжки подкисленным раствором роданида аммония соединения никеля, кобальта, кадмия и меди переходят в водный слой: При экстрагировании с аммиачным раствором хлорида аммония цинк переходит в водный слой, а железо осаждается в виде гидроокиси.

Метод был предложен А. И. Петровым [6] для определения тысячных и десятитысячных долей процента цинка в солях никеля при содержании кобальта, меди и железа, не превышающем 0,1%. По данным лаборатории ВСЕГЕИ [36] этот метод применим при высоком содержании как цинка, так и сопутствующих металлов. Количественное извлечение цинка достигается однократной обработкой раствора изоамиловым спиртом даже при большом содержании цинка. Мышьяк, сурьма, олово и марганец в спиртовую вытяжку не переходят.

При высоком содержании меди для полного извлечения цинка необходимо увеличить количество роданида. При повторной (3—4-кратной) обработке спиртовой вытяжки подкисленным раствором роданида медь полностью переходит в водный слой. Можно предварительно осадить медь в виде роданида одновалентной меди, добавив к анализируемому раствору сульфит натрия до обработки изоамиловым спиртом. При высоком содержании меди осадок роданида меди следует отфильтровать, так как он прилипает к стенкам и нередко забивает отверстие крана делительной воронки при отделении водного слоя.

Огделение железа в виде гидроокиси при сколько-нибудь высоком его содержании нежелательно, так как осадок адсорбирует цинк. Нами предложено [36] отделять железо в виде комплексного фторида, не извлекаемого изоамиловым спиртом.

Ход анализа. Плавеску руды 0,1—0,5 г помещают в стакан емкостью 100—200 мл, добавляют концентрированную соляную кислоту и нагревают в течение 5—10 мин. При этом растворяются как окисленные, так и сульфидные минералы цинка (последние с выделением сероводорода). Для разложения сульфидных минералов меди и железа прибавляют 5—6 мл конц. HNO_3 и снова нагревают раствор до удаления большей части кислоты

Затем прибавляют 5—10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают раствор почти досуха. По охлаждении разбавляют 30 мл воды и кипятят до растворения сульфатов. Если нерастворимый остаток очень мал, его можно не отфильтровывать; в противном случае осадок отфильтровывают и фильтрат упаривают до объема 25—30 мл.

По охлаждении к раствору приливают 10 мл 25% раствора NH_4SCN (в растворах, окрашенных солями меди, — до 15—20 мл). Затем прибавляют небольшими порциями сухой фторид аммония до исчезновения яркокрасной окраски. Раствор переносят в делительную воронку емкостью 200—300 мл, стакан ополаскивают 25 мл изоамилового спирта и выливают спирт в воронку. Воронку закрывают пробкой и энергично встряхивают¹ в течение 1—2 мин. После расслаивания жидкости нижний водный слой сливают и отбрасывают. К спиртовому раствору в воронке добавляют 25 мл промывного раствора (реактив 1) и встряхивают воронку в течение 1 мин. Затем снова сливают и отбрасывают водный слой. При высоком содержании меди обработку спиртовой вытяжки промывным раствором повторяют 2—3 раза.

Далее к промытой вытяжке приливают 10—15 мл аммиачного раствора хлорида аммония (реактив 2), встряхивают в течение нескольких секунд, дают расслоиться и сливают аммиакат цинка в колбу емкостью 200—300 мл. К спиртовой вытяжке, находящейся в воронке, еще раз прибавляют 3 мл 15% раствора NH_4Cl ,² 10—15 мл аммиачного раствора хлорида аммония и снова встряхивают. Аммиачные растворы соединяют, разбавляют водой до 100 мл, кипятят около 2—3 мин., охлаждают до 50—60°, приливают 3—4 мл 25% раствора NH_4OH и титруют цинк трилоном Б (стр. 481). При отсутствии трилона Б можно закончить определение цинка объемным ферроцианидным или весовым пирофосфатным методом.

Метод выделения цинка экстрагированием с конечным полярографическим определением описан на стр. 614.

Реактивы

1. Промывной раствор. 100 г NH_4SCN растворяют в воде, добавляют 6 мл H_2SO_4 (1 : 1) и разбавляют водой до 1 л.

2. Аммиачная жидкость. 54 г NH_4Cl растворяют в воде, добавляют 100 мл 25% раствора NH_4OH ³ и разбавляют водой до 1 л.

¹ Перемешивание раствора в делительных воронках можно производить при помощи водоструйного насоса. Для этого делительную воронку укрепляют в штативе. После алияния раствора с реактивами делительная воронка закрывается пробкой с отверстием, в которое вставлена стеклянная трубочка, соединенная резиновой трубкой к водоструйному насосу. Кран воронки приоткрывается и жидкость перемешивается просасываемым воздухом. Удобно помещать рядом на штативах две воронки; пока через одну из них просасывается воздух, во второй отделяют водный слой от спиртового.

² Избыток аммонийной соли способствует быстрому расслаиванию жидкости.

³ Если цинк определяют с помощью трилона Б, вместо 100 мл прибавляют 350 мл 25% раствора NH_4OH .

Очистка и регенерация изоамилового спирта

2 л изоамилового спирта помещают в трехлитровую склянку, приливают 200 мл воды, 20 мл 25% раствора NH_4OH и 50 мл 20% раствора NH_4Cl . Склянку встряхивают в течение 5—7 мин., дают отстояться и отбрасывают нижний слой. Промывание повторяют 3—4 раза.

Выделение в осадок катионов, сопутствующих цинку

Выделение в осадок железа и других катионов III аналитической группы с оставлением цинка в растворе (совместно с никелем, кобальтом и др.) применяется при высоком содержании цинка по отношению к сопутствующим элементам, а также при объемном методе его определения. Отделение чаще всего выполняют пиридином, ацетатным гидролизом и аммиаком; нередко применяют также осаждение сопутствующих элементов в виде фосфатов в аммиачном растворе.

Отделение пиридином. Этот метод обеспечивает наиболее полное отделение цинка от сопутствующих элементов (в том числе от хрома и алюминия). Неприятный запах реагента затрудняет его применение в условиях массовой работы.

Отделение выполняют следующим образом [21]. Солянокислый раствор объемом около 200 мл, при содержании полуторных окислов порядка 0,3 г, нейтрализуют аммиаком до появления мути; муть растворяют в 3—4 каплях разбавленной HCl . К раствору прибавляют 20 г NH_4Cl ¹ и нагревают до кипения, после чего осаждают железо и другие металлы 20% раствором пиридина, прибавляемым по каплям до перемены цвета метилового красного или до появления запаха пиридина. По окончании осаждения добавляют еще 15—20 мл 20% раствора пиридина.

Раствор снова нагревают до кипения, затем при частом перемешивании выдерживают в течение 40—45 мин. на водяной бане или тепловой плитке. После этого отфильтровывают осадок и промывают его горячим 3% раствором NH_4Cl , содержащим несколько капель раствора пиридина. При фильтровании необходимо следить за тем, чтобы жидкость не охлаждалась; для этого воронку накрывают часовым стеклом, а стакан с осадком держат на водяной бане.

Отфильтрованный и промытый осадок растворяют на фильтре в горячей разбавленной соляной кислоте и пересаждают в тех же условиях. Если осадок будет прокаливаться, промывают его горячим 3% раствором NH_4NO_3 , содержащим несколько капель пиридина.

Фильтраты соединяют, а затем выделяют цинк сероводородом.

Отделение гидролизом ацетатов. При гидролитическом методе осаждения полуторных окислов осадок, после двукратного пересаживания, практически свободен от цинка. Недостатком метода является то, что он непригоден в присутствии хрома; алюминий также

¹ При высоком содержании хрома (0,1—0,5 г) прибавляют 30—40 г NH_4Cl .

частично переходит в раствор. Марганец остается с цинком, если он не был предварительно окислен до четырехвалентного.

Метод гидролитического осаждения описан на стр. 420. Отделение полторных окислов совместно с марганцем см. стр. 376.

Отделение аммиаком. Железо (и другие металлы) осаждают избитком аммиака в присутствии аммонийных солей; цинк остается в растворе в виде аммиаката. Метод менее надежен, чем оба предыдущие, так как часть цинка соосаждается с железом. Применяется для отделения цинка от небольших количеств железа и при объемном определении цинка. Марганец можно осадить аммиаком вместе с полторными окислами в присутствии окислителя; при значительном содержании марганца лучше предварительно отделить его в виде гидрата двуокиси из кислого раствора. Оба варианта метода описаны ниже (стр. 482, 483).

Отделение в виде фосфатов. Кальций, магний, марганец, небольшие количества железа и алюминия можно отделить от цинка осаждением их в виде фосфатов в сильно аммиачном растворе. При значительном содержании цинка осадок требует переосаждения.

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

Определение цинка может быть выполнено/весовым, объемным или полярографическим методом.

Наиболее быстрым является полярографический метод; при этом методе в большинстве случаев нет необходимости отделять цинк от сопутствующих элементов. Поэтому полярографический метод следует предпочесть при массовом опробовании цинковых руд.

Основным методом, применяемым в настоящее время в практике массового анализа цинковых руд, является объемный ферроцианидный метод, основанный на титровании цинка раствором гексацианоферрата калия (желтой кровяной соли), причем образуется осадок состава $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Метод не отличается большой точностью и пригоден при содержании цинка более 1%; применяется в двух вариантах — с внешним или внутренним индикатором.

Определение цинка можно также осуществлять титрованием в аммиачном растворе трилоном Б (комплексометрический метод).

Весовые методы обеспечивают достаточную точность определения. Однако, ввиду сложности предварительной подготовки анализируемого раствора, они применяются лишь при малом содержании цинка и при полных анализах, когда цинк отделяют по ходу общего анализа.

Необходимо отметить, что разработанный нами метод выделения цинка, основанный на экстрагировании роданидных комплексов, значительно ускоряет предварительную подготовку раствора, — все операции по выделению цинка заканчиваются в течение 20—30 мин.

I. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

К весовым методам определения относятся: осаждение цинка в форме цинк-аммоний-фосфата с дальнейшим прокаливанием осадка и взвешиванием пирофосфата цинка, осаждение цинка в виде карбоната с последующим взвешиванием окиси цинка и осаждение цинка в виде тетрароданомеркурната. Первые два метода требуют полного отделения цинка от сопутствующих элементов (кроме щелочных металлов). Второй метод предусматривает отсутствие также и солей аммония. Третий метод требует отсутствия лишь некоторых элементов.

Определение цинка в виде пирофосфата

В нейтральных растворах, содержащих соли аммония, цинк осаждается в виде кристаллического осадка состава $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, переходящего при прокаливании в пирофосфат $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Осадок растворим как в кислотах, так и в аммиаке. Количественное осаждение происходит при $\text{pH} = 5,5 - 7$. Эти условия достигаются нагреванием аммиачного раствора до исчезновения запаха аммиака.

Осаждение фосфата цинка требует отсутствия в растворе других катионов (кроме щелочных металлов и аммония). Оно производится поэтому из соответственным образом подготовленных растворов после выделения цинка сероводородом, метиловым фиолетовым или экстратированием роданидного комплекса. Присутствие солей аммония способствует быстрой кристаллизации осадка. В качестве осадителя лучше всего воспользоваться двузамещенным фосфатом аммония (применим также двузамещенный фосфат натрия).

Выше указывалось, что выделение цинка сероводородом в присутствии солей железа дает осадок сульфида цинка, загрязненный небольшими количествами примесей. Не вполне чистый осадок получается также при выделении цинка метиловым фиолетовым.

Ход анализа. К солянокислому анализируемому раствору прибавляют 10—15 мл 10% раствора Na_2HPO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и около $\frac{1}{3}$ объема 10% раствора NH_4OH .¹ Раствор хорошо перемешивают и оставляют стоять; осадок, если он образовался, отфильтровывают и промывают 2% раствором NH_4OH . При высоком содержании цинка осадок следует растворить в соляной кислоте и переосадить в тех же условиях. Фильтрат (или соединенные фильтраты) нагревают до полного исчезновения запаха аммиака, причем выпадает кристаллический осадок цинк-аммония фосфата.

По охлаждении осадок отфильтровывают и промывают 2% нейтральным раствором NH_4NO_3 до исчезновения реакции на хлор-ион

¹ Если количество примесей невелико, можно отказаться от отделения алюминия и железа избытком аммиака и ограничиться отделением их в виде фосфатов из сильно аммиачного раствора.

в растворе, стекающем с воронки. Фильтр с осадком переносят во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, осторожно озоляют и прокаливают до постоянного веса.

Осадок можно фильтровать через кварцевые или фарфоровые тигли с пористым дном или через тигли Гуча с асбестом, предварительно прокаленные и взвешенные.

Переводный множитель $Zn_2P_2O_7$ на Zn — 0,4291.

Если цинк предварительно отделен от железа, операция осаждения упрощается: в раствор вводится осадитель — фосфат аммония или натрия — и избыток аммиака удаляется кипячением или же кислый раствор нейтрализуется аммиаком.

При малом содержании цинка осадок пирофосфата можно растворить в азотной кислоте и определить содержание фосфат-иона колориметрическим путем (стр. 96). Для пересчета на цинк найденное содержание P_2O_5 умножают на 0,921.

Определение цинка в виде окиси

Осаждение цинка производится содой в отсутствии других ионов, осаждаемых в этих условиях; соли аммония удаляются кипячением с содой.

Ход анализа. Сульфид цинка, выделенный после предварительного отделения железа и алюминия, растворяют в небольшом количестве соляной кислоты. Раствор нейтрализуют на холоду содой — сначала сухой, потом раствором — до появления не исчезающей муты, которую растворяют несколькими каплями соляной кислоты. Затем раствор нагревают до кипения, причем выделяется главная масса карбоната цинка. Прибавляют 3 капли раствора фенолфталеина, если раствор при этом не розовеет, прибавляют по каплям раствор соды до появления розовой окраски и снова кипятят. Окраска фенолфталеина не должна быть интенсивной, в противном случае следует осторожно нейтрализовать избыток соды разбавленной кислотой и снова прокипятить раствор.

Осадок карбоната цинка фильтруют и промывают горячей водой. Если частицы осадка пристают к стенкам стакана, растворяют их в минимальном объеме разбавленной соляной кислоты и осаждают раствором соды, прибавляемым до появления розовой окраски фенолфталеина. Дополнительный осадок фильтруют через тот же фильтр и заканчивают промывание. Осадок высушивают, осторожно озоляют, фильтр и прокаливают в фарфоровом тигле до постоянного веса.

Переводный множитель ZnO на Zn — 0,8034.

Если раствор содержит соли аммония, их необходимо удалить перед осаждением карбоната цинка, что достигается кипячением раствора с избытком соды. К анализируемому раствору прибавляют 3—4 капли раствора фенолфталеина и раствор соды до красной окраски. Прикрыв стакан стеклом, кипятят раствор до исчезновения окраски, прибавляют новую порцию раствора соды и вновь кипятят, повторяя эти операции до тех пор, пока окраска не перестанет исчезать после кипячения. Контролем полного разложения солей аммония служит исчезновение запаха аммиака при добавлении соды и нагревании. Далее поступают так, как описано выше.

Определение цинка в виде тетрароданомеркуриата

Цинк осаждается в слабосернистом растворе раствором тетрароданомеркуриата калия $K_4Hg(SCN)_6$ в форме $ZnHg(SCN)_4$. Определению мешают медь, кадмий, кобальт, висмут, марганец и одновалентная ртуть. Железо должно быть связано в комплекс винной кислотой.

Ход анализа. Предварительно выделенный осадок сульфида цинка растворяют в 30—40 мл 10% раствора (по объему) H_2SO_4 и кипятят до удаления сероводорода. Затем окисляют железо прибавлением 1—2 мл 3% раствора H_2O_2 и вновь кипятят несколько минут. Отфильтровывают серу и промывают ее горячей водой. Раствор выпаривают или разбавляют до 70—75 мл, охлаждают, прибавляют 1 г уксусной кислоты и 0,1 г роданида калия. К раствору, окрашенному в красный цвет, прибавляют небольшими порциями концентрированный раствор уксусата натрия до перехода окраски в лимонно-желтую, затем осаждают цинк введением 20 мл раствора тетраданомеркурната калия.¹ Раствор перемешивают и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном № 4, промывают 2—3 раза раствором осадителя, разбавленным водой в отношении 1:400, затем 2 раза чистой водой и высушивают в термостате при 110° до постоянного веса.

Переводный множитель на цинк — 0,1312

2. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

Комплексометрический метод определения цинка [24, 13]

Цинк титруют в аммиачной среде трилоном Б в присутствии индикатора эриохромчерного Т (ЕТ-00).² Метод может быть применен для определения цинка после экстрагирования его роданидного комплекса или после выделения сероводородом.

Ход анализа. Раствор, полученный после экстракции цинка аммиачным раствором хлорида аммония (стр. 476), разбавляют водой до 100 мл, кипятят в течение 2—3 мин. для удаления остатков изоамилового спирта, охлаждают до $50-60^\circ$, прибавляют 5 мл 25% раствора NH_4OH и раствор индикатора до отчетливого винно-красного цвета. Затем титруют 0,1 м. раствором трилона Б до перехода окраски в синюю.

Если цинк выделялся сероводородом с последующим прокаливанием сульфида, осадок окиси цинка растворяют в кислоте и отделяют примеси железа и других металлов аммиаком (стр. 473). Фильтрат, содержащий цинк, нагревают до $50-60^\circ$, прибавляют 5 мл буферной смеси, индикатор и титруют, как описано выше.

Реактивы

1. *Трилон Б* — 0,1 м. раствор. Растворяют 37,21 г трилона Б в дважды перегнанной воде и разбавляют раствор водой до 1 л. При малом содержании цинка применяют 0,01 м. раствор, получаемый разбавлением первого раствора.

Титр раствора трилона Б устанавливают по металлическому цинку. Навеску цинка растворяют в разбавленной серной кислоте и разбавляют водой так, чтобы получить примерно 0,1 м. раствор. 15—20 мл раствора нейтрализуют аммиаком, разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 5 мл буферного раствора, индикатор ЕТ-00 и титруют раствором трилона Б до перехода окраски индикатора в синюю.

2. *Индикатор эриохромчерный Т* (ЕТ-00). Применяют в сухом виде, для чего смешивают его с хлоридом натрия в отношении 1:100. Индикатор прибавляют небольшими порциями (на кончике ножа).

3. *Буферная смесь*, 350 мл 25% раствора NH_4OH и 54 г NH_4Cl растворяют в воде и разбавляют водой до 1 л.

¹ Осадитель готовят растворением 27 г $HgCl_2$ и 39 г $KSCN$ в 1 л воды.

² Изложение принципа комплексометрического метода и сведения о применяемых индикаторах см. в разделе «Анализ природных вод».

Ферроцианидный метод определения цинка

Метод основан на осаждении цинка по реакции



Осадок гексацианоферроата калия-цинка практически нерастворим в разбавленных кислотах.

Определению мешают медь и другие металлы, осаждаемые серо-водородом в кислом растворе (кроме свинца); мешают также элементы III аналитической группы, в том числе железо и марганец.

Установление эквивалентной точки производится двумя способами:

1) методом внешних индикаторов, в качестве которых могут быть использованы молибдат аммония или уранилацетат (нитрат), дающие красновато-бурое окрашивание с раствором желтой кровяной соли и

2) методом внутреннего индикатора,¹ в качестве которого может быть применен дифениламин. В раствор вводится немного красной кровяной соли, являющейся окислителем, вследствие чего дифениламин окисляется, давая синюю окраску дифенилбензидин-фиолетозого. По мере титрования желтая кровяная соль связывается цинком. По достижении эквивалентной точки лишняя капля раствора желтой кровяной соли снижает окислительный потенциал системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$, окисленное соединение дифениламина восстанавливается, и окраска исчезает.

Подготовка раствора к определению цинка ферроцианидным методом может осуществляться различными путями в зависимости от способов отделения элементов, сопутствующих цинку.

Ниже излагаются три варианта подготовки раствора к определению цинка.

Первый вариант (при содержании марганца менее 1% и предварительном выделении меди тиосульфатом натрия, а железа — аммиаком). Навеску разлагают одним из указанных выше методов. Железо, алюминий и марганец осаждают избытком аммиака с бромной водой (перекисью водорода или персульфатом аммония) из горячего раствора. Осадок отфильтровывают, промывают горячим 2% раствором NH_4Cl , растворяют в разбавленной горячей серной кислоте и вновь осаждают избытком аммиака с окислителем. Фильтраты соединяют, выпаривают, подкисляют и выделяют медь тиосульфатом натрия (стр. 463). Если осадок невелик, его можно не отфильтровывать; большой осадок необходимо отфильтровать и промыть водой, подкисленной серной кислотой.

Кадмий не осаждается тиосульфатом натрия и титруется вместе с цинком. Если предполагается заметное содержание кадмия, оса-

¹ Применение внутреннего индикатора требует полного удаления восстановителей (SO_2 , H_2S).

ждение меди тиосульфатом натрия должно быть заменено отделением ее вместе с кадмием сероводородом из кислого раствора.

После отделения меди объем раствора доводят до 200 мл, прибавляют 5 мл конц. HCl , нагревают до $80-90^\circ$ и при сильном помешивании титруют горячий раствор раствором желтой кровяной соли с внешним индикатором (2% раствор молибдата аммония, уранил-ацетата или уранилнитрата).

На фарфоровую тарелку, покрытую слоем парафина, наносят несколько рядов капель индикатора. По мере титрования каплю титруемого раствора помещают рядом с каплей индикатора и соединяют их. Когда титрование окончено, капля индикатора окрасивается в бурый цвет. Титрование под конец ведут медленно при энергичном перемешивании раствора.

Второй вариант (при высоком содержании марганца). При высоком содержании марганца отделение его в форме гидратов двуокиси из аммиачных растворов приводит к значительной потере цинка. Для предупреждения возможных потерь цинка марганец отделяют в форме гидратов двуокиси из кислого раствора.

Полученный разложением навески сернокислый раствор, содержащий 0,5 мл H_2SO_4 на 100 мл раствора, нагревают в стакане до $70-80^\circ$ и при помешивании прибавляют небольшими порциями 2—3 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Затем стакан покрывают часовым стеклом, нагревают раствор до кипения и кипятят в течение 5—10 мин. Не отфильтровывая осадка, осаждают гидроксиды железа, алюминия и остатки марганца избытком аммиака и ведут дальнейшее определение, как в первом варианте.

Если из этой же навески надо определить медь, последовательность операций меняется. Сначала осаждают медь тиосульфатом натрия, осадок отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтрат кипятят до разрушения избытка тиосульфата натрия, окисляют железо кипячением с персульфатом аммония или бромной водой, а затем осаждают гидроксиды, как описано выше. В фильтрате определяют цинк. В этом случае возможно применение внутреннего индикатора.

Третий вариант [10] (при отделении железа в ацетатном буфере, а меди — металлическим алюминием). Навеску 0,2 г тонкоистертой руды помещают в стакан емкостью 100—150 мл и кипятят с 5 мл конц. HCl в течение 5—10 мин. до уменьшения объема примерно вдвое. Далее прибавляют 5—7 мл HCl , смешанной предварительно с несколькими каплями брома (так называемая бромосольная кислота), и снова кипятят (под тягой) в течение 10 мин., после чего выпаривают раствор почти досуха.

К остатку прибавляют 10 мл воды и при помешивании нейтрализуют раствор аммиаком до перехода желтого цвета в красный (при большом содержании железа) или до перехода цвета бумажки конго из синего в бурый (при малом содержании железа). После нейтрализации раствор разбавляют горячей водой до объема

35—40 мл, нагревают до кипения и вводят 10 мл раствора ацетатной буферной смеси и 10 мл воды со взболтанной в ней бумажной мас-сой. Раствор кипятят в течение 1 мин. и дают осадку отстояться на кипящей водяной бане.

Если раствор содержит много железа, для осветления к нему прибавляют несколько капель аммиака (нужно следить за тем, чтобы раствор не имел запаха аммиака). По отстаивании раствор фильтруют и осадок промывают 6—7 раз горячим 1% раствором CH_3COONa . К полученному раствору, объем которого должен составлять 75—100 мл, добавляют 3 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1) и нагревают до 40° . Нагретый раствор пропускают через редуктор с алюминиевой стружкой со скоростью 1—2 капли в секунду. Приемником служит коническая колба емкостью 250 мл. Редуктор промывают 2—3 раза 1,5% раствором H_2SO_4 .

После восстановления раствор, практически почти полностью освобожденный от меди и занимающий объем порядка 175—200 мл, нагревают до 50° , прибавляют 10—12 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1), 2 капли 3% раствора H_2O_2 и 2—3 г $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ для связыва-ния в комплексе остатков железа. Затем вводят 3 капли 1% рас-твора красной кровяной соли, 3 капли раствора дифениламина в серной кислоте и титруют 0,05 н. раствором желтой кровяной соли до перехода фиолетово-синей окраски в зеленовато-голубую. После прибавления каждой порции желтой кровяной соли раствор тща-тельно перемешивают. Под конец титрование ведут замедленным темпом.

Реактивы

1. *Бромосоляная кислота.* Концентрированная соляная кислота взбалтыва-ется с несколькими каплями брома.

2. *Ацетатный буферный раствор* 30 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл воды и подкисляют соляной кислотой до перехода цвета бумажки конго из крас-ного в буро-коричневый. Проба с индикаторами: метиловый красный дает розо-вую окраску, метиловый оранжевый — смешанную.

3. *Желтая кровяная соль* — 0,05 н. раствор. Растворяют 21 г $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 0,2 г K_2CO_3 в небольшом объеме воды и разбавляют водой до 1 л. Титр устанавливают по сернистому раствору навески металлического цинка в тех же условиях, в каких производится определение цинка в руде.

✓ IV. СХЕМЫ АНАЛИЗА

Ниже приводится несколько типовых схем хода анализа при определении содержания цинка весовым или комплексометриче-ским методом.

Схема 1. Выделение цинка экстрагированием роданидных комплексов. Разложение навески и перевод раствора в сернисто-кислый. Добавление роданида аммония. Связывание железа во фторид-ный комплекс. Извлечение цинка с частью примесей изоамиловым спиртом. Отделение меди, кадмия и других металлов промыванием вытяжки подкисленным раствором роданида. Извлечение цинка из

спиртового слоя аммиачным раствором хлорида аммония и его объемное комплексометрическое определение.

Эта схема применима при любом соотношении цинка и сопутствующих элементов и пригодна при массовой работе.

В схемах 2—4 в первую очередь выделяется в осадок цинк. Эти схемы следует применять, если содержание цинка невелико по сравнению с содержанием сопутствующих элементов.

Схема 2. Разложение навески кислотами, отделение нерастворимого остатка и сульфата свинца. Отделение меди и других металлов сероводородом. Осаждение сульфида цинка с небольшой частью железа сероводородом из слабокислого раствора. Растворение осадка и отделение примесей. Осаждение цинка фосфатом и взвешивание в виде пирофосфата, осаждение содой и взвешивание в виде окиси цинка или объемное комплексометрическое определение.

Схема 2а. Вариант предыдущей схемы, отличающийся методикой разложения, при которой исключается введение серной кислоты. Свинец осаждается сероводородом вместе с медью.

Схемы 2 и 2а применяют при малом содержании цинка и при полных анализах. Метод обеспечивает надежные результаты, но длителен. Второй вариант применяют в том случае, если введение серной кислоты почему либо нежелательно.

Схема 3. Разложение навески и выделение сульфида цинка производят так же, как в предыдущих схемах. Осадок сульфида цинка растворяют и по удалении сероводорода осаждают цинк в форме тетрароданомеркуриата в присутствии винной кислоты и ацетата натрия. Осадок взвешивают после высушивания.

Метод применяется в качестве контрольного. Для полных анализов непригоден.

Схема 4. Бессероводородная схема, включающая разложение навески соляной кислотой (как в схеме 2а) и отделение меди путем восстановления ее металлическим алюминием. При этом происходит восстановление железа до двухвалентного. Цинк осаждают метиловым фиолетовым в присутствии роданид-иона и фосфорной кислоты, прокалывают и растворяют осадок, отделяют примеси аммиаком и фосфатом и выделяют цинк в аммиачном растворе в форме цинк-аммония фосфата.

Схема дает вполне удовлетворительные результаты при не слишком высоком содержании меди и других цветных металлов; свинец не мешает определению цинка. Метод значительно проще сероводородного; для полных анализов непригоден. Выделение метиловым фиолетовым применяют и для полярографического определения цинка в присутствии мешающих элементов.

Для руд с высоким содержанием цинка рационально начинать анализ с отделения сопутствующих компонентов.

Схема 5. Разложение навески и выделение меди производят по схемам 2 или 2а. Железо и алюминий осаждают аммиаком и

пересаждают гидролитическим путем. Из соединенных фильтратов выделяют цинк в виде сульфида и переводят его в фосфат.

Метод применяется при полных анализах цинковых минералов и концентратов.

С х е м а 6. Выделение свинца вместе с железом аммиачным раствором перекиси водорода. В фильтрате отделение меди сероводородом и определение цинка одним из приведенных выше способов.

Метод применяется при определении свинца и цинка из одной навески в карбонатных или баритовых рудах.

КАДМИЙ

I. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Кадмий встречается почти во всех цинковых рудах (обычно в сотых или тысячных долях процента).

В ходе анализа полиметаллической руды кадмий сопутствует цинку, — он не осаждается тиосульфатом натрия и переходит в фильтрат вместе с цинком при отделении железа избытком аммиака. В случае значительного содержания кадмия его приходится учитывать при объемном определении цинка. Сероводород в кислом растворе осаждает кадмий; однако для его количественного выделения необходимо, чтобы кислотность раствора была низкой. Так как обычно содержание цинка в руде превышает содержание кадмия в 100 и более раз, разделение этих элементов сероводородом проходит с трудом.

От меди кадмий может быть отделен осаждением ее тиосульфатом натрия или обработкой смеси сульфидов кадмия и меди разбавленной серной кислотой (1:5), — сульфид меди остается в осадке, а сульфид кадмия растворяется.

II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ

Для определения малых количеств кадмия лучшими методами являются полярографические (стр. 607); химические методы значительно уступают им по точности и скорости выполнения анализа.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ ОСАЖДЕНИЕМ β -НАФТОХИНОЛИНОМ

Наиболее надежный метод определения кадмия основан на его осаждении β -нафтохинолином в присутствии иодида калия в виде желтого кристаллического осадка состава $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}]_2 \cdot \text{H}_2\text{CdI}_4$. Осаждение проводят из сернокислого раствора, 2-нормального по сер-

ной кислоте. Метод ценен тем, что нет необходимости отделять даже большие количества цинка. Определению кадмия мешают медь, свинец, висмут, олово, мышьяк и сурьма. Малые количества железа можно не отделять; при высоком содержании железа его отделяют избытком аммиака.

Ход анализа. Навеску разлагают смесью кислот, раствор выпаривают с серной кислотой и отфильтровывают нерастворимый остаток вместе с сульфатом свинца (стр. 451). Из раствора выделяют медь тиосульфатом натрия (стр. 463). В фильтрате окисляют избыток тиосульфата 8—10 каплями пергидроля; одновременно окисляется и железо до трехвалентного. Раствор кипятят в течение 15—20 мин.

Если содержание железа велико, его отделяют осаждением в виде гидроокиси избытком аммиака. Осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором NH_4OH , растворяют в небольшом количестве разбавленной серной кислоты и пересаждают избытком аммиака. Если содержание железа невелико, вводят винную кислоту¹ и осаждение кадмия ведут без отделения железа.

Раствор после отделения железа (или после введения винной кислоты) нейтрализуют по лакмусу и прибавляют на каждые 100 мл раствора 12 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1). Необходимо обратить внимание на этот момент анализа: более высокая кислотность препятствует выделению кадмия, меньшая — ведет к выпадению реагента. Раствор охлаждают водой со льдом и далее прибавляют 5—6 капель насыщенного раствора H_2SO_3 , 10 мл 10% раствора KJ и 5 мл 2,5% свежеприготовленного раствора β -нафтохинолина в 0,5 н. H_2SO_4 . Перемешивают раствор и оставляют на холоду в течение 20—30 мин. Длительное стояние может привести к осмолению осадка и искажению результатов.

Осадок отфильтровывают через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном и промывают 2—3 раза промывной жидкостью, содержащей на 90 мл воды 5 мл 2,5% раствора β -нафтохинолина, 2—3 капли насыщенного раствора H_2SO_3 и 5 мл 10% раствора KJ . Промывную жидкость отсасывают, тигель с осадком сушат при 70—80° (при более высокой температуре осадок осмоляется — темнеет), охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Переводный множитель на кадмий — 0,1147.

При малом содержании кадмия лучше закончить определение колориметрическим методом.

Приготовление 2,5% раствора β -нафтохинолина в 0,5 н. H_2SO_4 .

13,6 мл конц. H_2SO_4 вливают в 500—700 мл воды, перемешивают и разбавляют водой до 1 л. В 100 мл раствора этой кислоты растворяют 2,5 г β -нафтохинолина. Раствор готовят небольшими порциями, так как его нельзя долго хранить. Синтез и регенерация реактива описаны в разделе «Препаративная работа».

¹ 5—10 мл 10% раствора винной кислоты или виннокислого натрия.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ В ФОРМЕ СУЛЬФАТА

Метод основан на совместном осаждении сульфидов меди и кадмия, извлечении кадмия из осадка растворением в кислоте и дальнейшем переносе его в сульфат. Метод несовершенен и применяется лишь в тех случаях, когда нет возможности выполнить определение полярографическим методом или осаждением кадмия β-нафтохинолином.

Ход анализа. Навеску разлагают смесью кислот, выпаривают раствор до появления паров серной кислоты и отфильтровывают нерастворимый остаток вместе с сульфатом свинца. Из полученного раствора осаждают сероводородом сульфиды меди и кадмия, соблюдая следующие условия: объем раствора должен быть не более 100 мл и должен содержать не более 2—3 мл H_2SO_4 на 100 мл раствора.

При высоком содержании цинка он частично попадает в осадок сульфидов. Поэтому отфильтрованный и промытый сероводородной водой, подкисленной серной кислотой (1:100), осадок на фильтре растворяют в азотной кислоте, удаляя последнюю выпариванием с соляной кислотой и из полученного раствора по приращению его к нужной кислотности (не более 3 мл конц. HCl на 100 мл) снова осаждают кадмий и медь сероводородом. Осадок смывают в стакан разбавленной H_2SO_4 (1:5) и нагревают до прекращения запаха сероводорода. Осадок сульфидов меди отфильтровывают и промывают водой, подкисленной серной кислотой. Фильтрат разбавляют водой с таким расчетом, чтобы концентрация серной кислоты была 5:100, и осаждают кадмий сероводородом. Фильтр с осадком озолят, растворяют осадок в разбавленной серной кислоте, выпаривают раствор досуха, сушат остаток при 140—150° и взвешивают сульфат кадмия.

3. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ

Колориметрический метод определения кадмия основан на получении коллоидного сульфида кадмия, окрашенного в желтый цвет. Определению мешают элементы, образующие в ацетианной среде окрашенные сульфиды (в первую очередь медь и железо).

М. А. Попов [9] применяет этот метод для определения кадмия после выделения его метиловым флюидом; он может быть также применен к осадкам, выделенным β-нафтохинолином. В случае малых количеств кадмия при весовом определении с помощью β-нафтохинолина сказываются загрязнения реагента, а также частичное оседание осадка; поэтому в этих случаях колориметрический метод более удобен.

Определение рекомендуют проводить в присутствии защитного коллоида, что, по нашему мнению, необязательно. Коагуляция осадка сульфида кадмия в данных условиях начинается через 30—40 мин.

Ход анализа. Выделенный β-нафтохинолином осадок отфильтровывают через тигель с пористым дном и промывают, как указано на стр. 487. Тигель с осадком помещают в стакан, в котором произошло осаждение, приливают 2—3 мл конц. HNO_3 , 1—2 мл пергидроля и нагревают до растворения. Затем тигель извлекают, промывают горячей водой, приливают к раствору 2—3 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают почти досуха. Остаток снова смачивают 1—2 мл HNO_3 и 0,5—1 мл пергидроля и повторяют операцию выпаривания до полного разрушения β-нафтохинолина.

Остаток после выпаривания охлаждают, приливают 5—10 мл воды, подогревают до растворения солей, добавляют ацетик до сильного запаха и нагревают до 70—80°. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 50 мл, промывают небольшими порциями 3% раствора NH_4OH , охлаждают, добавляют 2—3 капли свежеприготовленного 20% раствора $(NH_4)_2S$ и разбавляют водой до метки. Полученный желтый раствор сравнивают с серией стандартных растворов.

Приготовление стандартного раствора

1 г чистого металлического кадмия растворяют в нескольких миллилитрах азотной кислоты (1:1), добавляют 5 мл H_2SO_4 (1:1), выпаривают до появления паров кислоты, разбавляют небольшим количеством воды и снова выпаривают до появления паров. Затем добавляют воду, переносят в мерную колбу и разбавляют водой до 1 л. Этот раствор содержит 1 мг Cd в 1 мл; 10-кратным разбавлением раствора получают стандартный раствор, содержащий 0,1 мг Cd в 1 мл.

Вместо металлического кадмия можно взять эквивалентное количество какой-либо его соли.

Шкалу стандартных растворов готовят одновременно с пробой. В пробирки помещают от 0,5 до 10 мл стандартного раствора кадмия и те же количества аммиака и сульфида аммония, которые прибавлялись к раствору пробы.

В 50 мл раствора можно определить от 0,05 до 1 мг Cd.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бояршинова О. П. Методы определения малых количеств кадмия. Материалы ВСЕГЕИ, Геохимия, № 6 (1947).
- 2 Классен А. Электроанализ ОНТИ, 1931.
- 3 Кузнецов В. И. Бюллетень ВИМС, № 3, 10 (1944).
- 4 Лурье Ю. Ю., Гинзбург Л. Б. Зав. лаб., VIII, 271 (1939).
- 5 Лурье Ю. Ю., Тараторня Г. А. Зав. лаб., IX, 522 (1940).
- 6 Петров А. И. Зав. лаб., № 6, 653 (1952).
- 7 Подчайнова В. Н. Методы определения меди. Металлургиздат, 1947.
- 8 Попов М. А. Зав. лаб., XIII, 416 (1947).
- 9 Попов М. А. Зав. лаб., XIII, 618 (1947).
- 10 Сочеванов В. Г. Бюллетень ВИМС, № 11—12, 1 (1950).
- 11 Сочеванов В. Г., Понемунская М. А. Методы ускоренного определения свинца. Гостеолиздат, 1952.
- 12 Файнберг С. Ю., Зайчикова Л. Б., Фрайберг С. И. Зав. лаб. № 7, 771 (1950).
- 13 Яцимирский К. Б. Зав. лаб., № 11, 1275 (1955).
- 14 Яцимирский К. Б., Каширина Ф. Д. Зав. лаб., № 1, 37 (1952).

МЫШЬЯК И ЕГО РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Самородный мышьяк встречается в ряде гидротермальных месторождений в виде почковидных масс или корочек. Во многих месторождениях самородный мышьяк наблюдается в ассоциации с мышьяковистыми соединениями кобальта, никеля, серебра, с самородным висмутом и др. Основная масса мышьяка в земной коре связана с серой в виде сульфидов или сульфосолей. Иногда мышьяк образует соединения с металлами, аналогичные их сульфидам, в которых он замещает серу. Такие мышьяковые минералы в связи с их гидротермальным (иногда пневматогенным) происхождением сопровождаются различными сульфидами, часто также кварцем и другими минералами, типичными для гидротермальных жил.

Основными первичными мышьяковыми минералами являются *рсальгар* As_2S_3 оранжево-красного цвета и *аурипигмент* As_2S_3 разных оттенков желтого цвета, возгоняющиеся при нагревании, разлагаемые азотной кислотой и растворимые в щелочах.

Из дисульфидов, в которых мышьяк частично или полностью замещает серу, отметим *арсенопирит* $FeAsS$ и *леллингит* $FeAs_2$, плавающиеся и возгоняющиеся при нагревании и разлагаемые азотной кислотой с выделением серы, а также *смальтин* $CoAs_{3-2}$, *кобальтин* $CoAsS$, *хлоантит* $NiAs_2$ и *герсдорфит* $NiAsS$. Известны также минералы, являющиеся сульфоарсенатами свинца, серебра, меди и цинка.

Из вторичных мышьяковых материалов окисленной зоны распространена железная соль мышьяковой кислоты — *скородит* $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, являющийся продуктом окисления арсенопирита и сопровождаемый как первичными сульфидами, так и продуктами их дальнейшего окисления вплоть до бурого железняка и ярозита. Мышьяковые соли никеля [*иннабергит* $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$] и кобальта [*эриктрин* $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$] представляют собой продукты окисления соответствующих мышьяковистых соединений.

Мышьяк является частым спутником цветных металлов и нередко встречается в железных рудах.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ МЫШЬЯКОВЫХ РУД

При подготовке раствора для определения мышьяка необходимо учитывать летучесть многих его соединений. Предварительное прокаливание навески недопустимо. Не следует нагревать солянокислые

растворы мышьяка ввиду летучести его трихлорида; нагревание их можно производить только в присутствии окислителя. По этой причине разложение окисленных руд соляной кислотой, несмотря на их легкую растворимость, применяют относительно редко.

Для кислотного разложения мышьяковых сульфидных руд необходимо присутствие окислителя. Разложение можно производить серной кислотой с перманганатом калия, азотной кислотой или царской водкой с последующим выпариванием разложившей навески с серной кислотой. Некоторые руды разлагаются одной серной кислотой. Следует иметь в виду, что скородит (арсенат железа) не растворяется в азотной кислоте; при извлечении рудных минералов азотной кислотой, что нередко рекомендуется, он может оказаться в нерастворимом остатке.

Мышьяковые руды могут быть переведены в раствор также сплавлением с перекисью натрия, с содой и селитрой или с содой и серой. При последующем выщелачивании сплава горячей водой мышьяк переходит в водную вытяжку.

Породы с высоким содержанием кремнезема иногда рационально разлагать плавиковой и азотной кислотами; по окончании разложения азотную и плавиковую кислоты удаляют двукратным выпариванием с серной кислотой. Вместо плавиковой кислоты можно применять фторид аммония (калия, натрия). В этих случаях разложение можно вести в стаканах из жаростойкого стекла или фарфоровых.

III. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

При определении мышьяка чаще всего пользуются объемными методами, основанными на окислительно-восстановительных реакциях. Для малых количеств мышьяка хорошие результаты дают колориметрические методы. Почти всегда определению мышьяка предшествует отделение его от сопутствующих элементов.

Метод отгонки мышьяка в виде трихлорида с последующим объемным определением пригоден для всех руд и дает хорошие результаты при содержании мышьяка не ниже 0,2—0,3%. Недостатком метода является громоздкая аппаратура и значительный расход соляной кислоты. В остатке после отгонки мышьяка можно определить сурьму и ряд других элементов.

Метод выделения мышьяка гипофосфитом натрия или кальция из солянокислого раствора с последующим объемным или колориметрическим определением является одним из наиболее точных и скорых методов, пригодным для руд разнообразного состава с содержанием мышьяка от тысячных долей до целых процентов. Метод этот не требует специальной аппаратуры. Он не пригоден для полных анализов, так как в раствор вводится гипофосфит.

Сероводородный метод выделения мышьяка применяют при полных анализах. Метод этот дает достаточно надежные результаты;

недостатками его являются длительность выполнения анализа и необходимость хорошей тяги.

Ускоренные методы определения мышьяка удобны при массовых анализах. Из этих методов мы приводим следующие: подометрический метод определения мышьяка после разложения навески руды кислотами или сплавлением и отделения мышьяка от сурьмы осаждением магнезильной смесью; метод прямого титрования мышьяковой кислоты броматом калия без отделения мышьяка от сопутствующих элементов; метод определения мышьяка в реальгаре и аурипигменте, основанный на их избирательном растворении в аммиачном растворе перекиси водорода. Как показал опыт, последний метод дает хорошие результаты при анализе ртуть-мышьяковых руд.

Определение малых количеств мышьяка лучше всего выполнять колориметрическими методами. Наиболее точным и простым методом является гипофосфитный. Метод Гутцейта, основанный на реакции мышьяковистого водорода с хлорной или бромной ртутью, очень прост и удобен для массовых анализов, но имеет некоторые ограничения в применении. Метод Марша-Бломендаля отличается высокой точностью и надежностью, но требует сложной аппаратуры; поэтому его применение ограничивается контрольными и арбитражными анализами.

Для отделения малых количеств мышьяка от больших количеств меди, молибдена и цинка служит метод совместного осаждения мышьяка с гидроокисью железа.

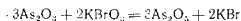
1. ВЫДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ОТГОНКОЙ В ВИДЕ ТРИХЛОРИДА И ЕГО ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Мышьяк восстанавливают до трехвалентного и перегоняют из солянокислого раствора. В качестве восстановителя применяют гидроксид или сульфат гидразина, соли закисного железа и одновалентной меди. В качестве катализатора добавляют бромид калия.

Вместе с мышьяком отгоняются небольшие количества ртути, селена, теллура, меди, цинка; эти элементы не мешают объемному определению мышьяка. В тех редких случаях, когда присутствует германий, его можно отделить предварительной отгонкой GeCl_4 в токе хлора; после этого восстанавливают и отгоняют мышьяк.

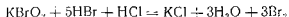
Определение мышьяка в дистиллате может выполняться броматным или иодометрическим методом.

Броматный метод основан на окислении в солянокислой среде трехвалентного мышьяка броматом калия по следующей схеме:

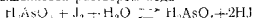


Избыток бромата взаимодействует с бромидом и выделяет сво-

бодный бром, который обесцвечивает метиловый оранжевый, разрушая его



Иодометрический метод основан на окислении мышьяковистой кислоты до мышьяковой раствором иода



Реакция идет количественно слева направо в присутствии избытка бикарбоната натрия, связывающего образующуюся иодистоводородную кислоту.

Оба метода равноценны по точности, но броматный проще и дешевле. Необходимо проведение холостого опыта, так как дестиллат обычно загрязнен за счет примесей, содержащихся в соляной кислоте и других реагентах.

Ход анализа. Отделение и определение мышьяка выполняются следующим образом.

Разложение пробы и подготовка раствора. навеску руды 0,1—5 г помещают в стакан, смачивают водой и разлагают при нагревании азотной и серной кислотами. По окончании разложения выпаривают раствор до появления паров серной кислоты, охлаждают, прибавляют 10—15 мл воды и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты для полного разрушения нитрозисерной кислоты. По охлаждении прибавляют 20—40 мл HCl (1:1), нагревают до растворения солей, разбавляют водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтрат и промывные воды переносят в перегонную колбу.

Руды, не разлагаемые азотной кислотой, разлагают при нагревании соляной кислотой с хлоратом калия, затем разбавляют раствор водой, кипятят для удаления хлора, отфильтровывают и промывают нерастворимый остаток. Фильтрат и промывные воды переносят в перегонную колбу.

Руды с большим количеством меди, цинка, молибдена, вольфрама и кальция лучше разлагать азотной кислотой или царской водкой и выделять мышьяк аммиаком в виде арсената железа вместе с осадком гидроокиси железа. Если содержание железа в руде недостаточно, к раствору добавляют соль железа. Отношение количества железа и мышьяка должно быть не ниже 10:1. Железо и мышьяк осаждают минимальным избытком аммиака, осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в соляной кислоте и переносят в перегонную колбу.

Перегонка мышьяка. Прибор для перегонки изображен на рис. 1. Он состоит из колбы емкостью 300—500 мл, снабженной воронкой с краном; отводная трубка соединена с холодильником. Приспособлением служит коническая колба с отметками объемов 200—250 мл, чтобы можно было учитывать объем дестиллата.

В перегонную колбу с анализируемым раствором вводят 1—2 г хлорида или сульфата гидразина (или 15—20 г FeSO_4), 1 г KBr и

разбавляют водой до 100 мл. В приемник наливают 50 мл воды и присоединяют холодильник, после чего в перегонную колбу вводят через воронку 100 мл конц. HCl . Для уменьшения теплоотдачи колбу сверху покрывают асбестовой тканью, подставляют горелку и кипятят раствор. После отгонки 130—150 мл раствора колбу охлаждают, прибавляют через воронку еще 50 мл конц. HCl и вновь отгоняют около 50—60 мл дестиллата. После этого прибор разъединяют и добавляют в приемник воды до объема 200—250 мл. В полученном дестиллате определяют мышьяк; в растворе, оставшемся в колбе, можно определить сурьму.

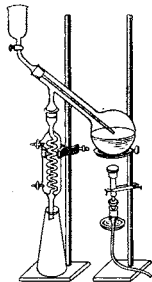


Рис. 1. Прибор для перегонки мышьяка

Одновременно производят холостой опыт с тем же количеством кислот и реактивов. Кислоты должны быть проверены на отсутствие мышьяка (об очистке кислот от мышьяка см. стр. 56, 57).

Броматный метод определения мышьяка. Дестиллат, содержащий трехвалентный мышьяк, нагревают до 50—60° и титруют 0,1 н. раствором KBrO_3 в присутствии 1—2 капель метилового оранжевого. В процессе титрования раствор все время сильно взбалтывают. Под конец добавление бромата калия надо производить медленно. К концу титрования розовая окраска метилового оранжевого ослабевает; когда окраска исчезает, записывают объем затраченного раствора и прибавляют 1—2 капли метилового оранжевого. Если титрование шло правильно, после прибавления индикатора раствор должен окраситься в розовый цвет, а от дополнительного введения 1—2 капель KBrO_3 (для проверки конца титрования) раствор должен вновь обесцветиться.

1 мл 0,1 н. раствора KBrO_3 отвечает 0,003746 г As .

Иодометрический метод определения мышьяка. Дестиллат, содержащий трехвалентный мышьяк, нейтрализуют содой или раствором едкой щелочи до почти нейтральной реакции, затем прибавляют 2—3 г NaHCO_3 , 0,5 г KI и титруют 0,1 н. или 0,05 н. раствором иода при частом встряхивании. Под конец прибавляют 3—5 мл раствора крахмала и продолжают добавлять раствор иода до появления исчезающей синей окраски. Одновременно производят холостой опыт с тем же количеством кислот и реактивов.

Реактивы

Бромат калия — 0,1 н. и 0,05 н. Раствор 0,1 н. готовят растворением 2,78 г KBrO_3 в воде и разбавлением до 1 л, а 0,05 н. — разбавлением 0,1 н. раствора равным объемом воды.

Установка титра раствора бромата калия

Титр раствора бромата калия устанавливают по мышьяковистому ангидриду, для чего 0,10 г As_2O_3 растворяют при нагревании в 25 мл 10% раствора NaOH, переносят в коническую колбу емкостью 500 мл, разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 50—60 мл конц. HCl, подогревают и титруют раствором бромата калия.

Титр раствора бромата калия по мышьяку вычисляют по формуле

$$T_{As} = \frac{a75,74}{V_{100}}$$

где T_{As} — титр раствора бромата калия по мышьяку;

a — навеска мышьяковистого ангидрида, г;

V — объем раствора бромата калия, израсходованного на титрование, мл;

75,74 — содержание мышьяка в мышьяковистом ангидриде, %.

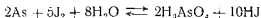
2. ВЫДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ГИПОФОСФИТОМ НАТРИЯ ИЛИ КАЛЬЦИЯ И ЕГО ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

В солянокислых растворах (при концентрации кислоты 1:1) гипофосфит натрия (кальция) восстанавливает мышьяк до элементарного. Мышьяк осаждается количественно в виде бурого хлопьевидного осадка, который легко отфильтровывается и промывается. В качестве катализатора добавляют соль меди. При очень малом содержании мышьяка коллоидный осадок элементарного мышьяка окрашивает раствор в буроватый цвет.

В этих условиях с мышьяком осаждаются только ртуть, золото, селен и теллур. Ртуть улетучивается при выпаривании раствора после разложения навески. Селен и теллур можно предварительно выделить гидразином или сернистой кислотой при более низкой кислотности. Золото редко встречается в количествах, мешающих определению мышьяка.

В отфильтрованном осадке мышьяк может быть определен объемным путем.

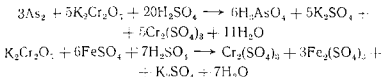
При иодометрическом определении осадок растворяют в определенном объеме титрованного раствора иода, причем мышьяк окисляется по реакции



Образующаяся иодистоводородная кислота нейтрализуется раствором бикарбоната натрия; избыток иода оттитровывается раствором мышьяковистой кислоты.

При хроматометрическом определении мышьяк растворяют в отмеренном объеме раствора бихромата калия, содержащего серную кислоту. Избыток бихромата оттитровывают раствором соли

Мора, применяя в качестве индикатора фенолантрапиловую кислоту или дифениламин в присутствии фосфорной кислоты



По точности оба метода равноценны; второй следует предпочесть ввиду большей доступности реактивов.

Ход анализа [3, 34]. Плавеску руды 0,1—0,5 г разлагают азотной и серной кислотами или соляной кислотой с хлоратом калия¹ [5].

Фильтрат от нерастворимого остатка или солянокислый раствор после растворения мышьяка и железа, осажденных аммиаком, переносят в коническую колбу емкостью 500 мл, прибавляют концентрированную соляную кислоту (до концентрации 1:1) и 0,1 г какой-либо соли меди в качестве катализатора; затем постепенно, при сильном взбалтывании, прибавляют 2—3 г гипофосфита натрия (кальция). Колбу закрывают пробкой с обратным холодильником (его можно заменить трубкой длиной 50—60 см), нагревают до кипения и кипятят в течение 20—30 мин. до коагуляции коричневого осадка элементарного мышьяка. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают его 2—3 раза соляной кислотой (1:3), содержащей немного гипофосфита (чтобы отмыть соли сурьмы, меди, железа и других элементов), и под конец 3—5% раствором NH_4Cl . В фильтрате можно определить сурьму.

Если проба содержит значительные количества золота, селена и теллура, промытый осадок восстановленных металлов растворяют в минимальном количестве азотной кислоты (1:1) [35]. Осадок золота отделяют фильтрованием. Фильтрат упаривают на водяной бане досуха, остаток растворяют в 10 мл HCl (1:2), насыщают сернистым газом и оставляют до следующего дня. На другой день выпавший осадок селена и теллура отфильтровывают и промывают соляной кислотой (1:3). Фильтрат переносят в колбу, прибавляют половинное количество (по объему) соляной кислоты и повторяют осаждение мышьяка добавлением 0,3—0,5 г хлорида или сульфата меди и 1—2 г гипофосфита.

Одновременно проводят холостой опыт с теми же количествами кислот и реактивов.

Хроматометрическое определение мышьяка [34]. Промытый осадок элементарного мышьяка, выделенного гипофосфитом, переносят вместе с фильтром обратно в колбу,

¹ При работе с гипофосфитом кальция следует применять разложение соляной кислотой с хлоратом калия или выделять мышьяк совместно с гидроксидом железа, так как в этих условиях сульфат-ион мешает определению мышьяка.

в которой производилось осаждение, приливают из бюретки точно отмеренное количество титрованного раствора бихромата калия (25—35 мл в зависимости от количества мышьяка) и 50—60 мл H_2SO_4 (1 : 1). Смесь перемешивают палочкой или взбалтыванием до полного растворения мышьяка, приливают 25—30 мл 0,1 н. раствора соли Мора (чтобы обеспечить ее избыток) и оттитровывают избыток железа раствором бихромата калия в присутствии 5 капель фенилантрапиновой кислоты. В качестве индикатора можно пользоваться также дифениламином, но при условии добавления фосфорной кислоты.

Содержание мышьяка вычисляют по формуле

$$\% \text{ As} = \frac{(V_1 - V_2) N 14,98 \cdot 100}{1000a} = \frac{(V_1 - V_2) N 1,498}{a}$$

где V_1 — общий объем раствора прибавленного бихромата калия, мл;
 V_2 — объем раствора бихромата калия, израсходованного на титрование такого же объема раствора соли Мора, который был взят в исследуемый раствор, мл;
 N — нормальность раствора бихромата;
 14,98 — эквивалент мышьяка в данной реакции;
 a — навеска, г.

Иодометрическое определение мышьяка. Осадок, выделенный гипофосфитом, переносят вместе с фильтром в колбу, в которой производилось осаждение мышьяка. Приливают из бюретки точно отмеренный объем 0,1 н. раствора иода до полного растворения осадка; при этом необходимо, чтобы иод был прилит в избытке. В отдельную колбу отмеривают 100 мл воды, прибавляют 2—3 г NaHCO_3 , 5 мл 0,5% раствора крахмала и из бюретки приливают по каплям раствор иода до появления синей окраски. Оттитрованный раствор бикарбоната натрия вливают в анализируемый раствор, тщательно перемешивают и оттитровывают избыток иода 0,1 н. раствором мышьяковистой кислоты до исчезновения синей окраски раствора и бумаги фильтра, адсорбирующей иод. Избыток мышьяковистой кислоты оттитровывают раствором иода до синей окраски при сильном перемешивании.

Если содержание мышьяка меньше 4—5 мг, то применяют 0,05 н. или 0,02 н. растворы иода и мышьяковистой кислоты.

Содержание мышьяка вычисляют по формуле

$$\% \text{ As} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 14,98 \cdot 100}{1000a} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 1,498}{a}$$

где V_1 — объем раствора иода, израсходованного на растворение мышьяка и оттитровывание избытка мышьяковистой кислоты, мл;
 V_2 — объем раствора мышьяковистой кислоты, израсходованной на титрование избытка иода, мл;
 N_1 — нормальность раствора иода;
 N_2 — нормальность раствора мышьяковистой кислоты;
 14,98 — эквивалент мышьяка в данной реакции;
 a — навеска, г.

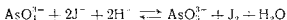
3. ВЫДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА СЕРОВОДОРОДОМ И ЕГО ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Метод этот дает точные результаты при содержании мышьяка не ниже десятых долей процента. Ввиду его сложности он применяется, в основном, при полных анализах или в тех случаях, когда нельзя применить другой метод разделения мышьяка и сурьмы.

Метод основан на осаждении сульфида мышьяка из солянокислого раствора при концентрации кислоты 2 : 1. В отсутствие меди (или при малом ее содержании) мышьяк при этом количественно отделяется от сурьмы. В присутствии меди метод теряет свою специфичность, так как с мышьяком частично осаждается сульфид меди, а с ним соосаждается и сурьма.

В отсутствие значительных количеств меди и молибдена мышьяк выделяют сероводородом при концентрации соляной кислоты 2 : 1. Осадок вместе с фильтром обрабатывают серной кислотой до разрушения органических веществ, причем мышьяк восстанавливается до трехвалентного. В сернокислом растворе мышьяк титруют броматом калия.

В присутствии меди мышьяк осаждают сероводородом вместе с другими металлами. Осадок обрабатывают сульфидами щелочных металлов или аммония и отфильтровывают сульфиды металлов IV группы. Фильтрат подкисляют и выделяют сульфиды мышьяка и сурьмы. В отсутствие сурьмы можно растворить осадок сульфидов и определить мышьяк броматным методом, как описано выше. В присутствии сурьмы осадок растворяют в аммиачном растворе перекиси водорода и осаждают мышьяк магниезальной смесью. Полученный осадок растворяют в соляной кислоте и восстанавливают мышьяк добавлением иодида калия



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия.

При выполнении анализа необходимо соблюдать следующие условия:

1) мышьяк следует предварительно восстановить до трехвалентного;

2) при растворении сульфидов в аммиачном растворе перекиси водорода необходимо обеспечить полное окисление мышьяка до пятивалентного; если во время растворения раствор желтеет, необходимо добавить перекись водорода;

3) осаждение мышьяка магниезальной смесью, ввиду относительно высокой растворимости осадка мышьяково-аммонийно-магнесской соли, нужно проводить в объеме не более 100 мл; осадок следует фильтровать через небольшой фильтр и промывать малыми порциями промывной жидкости;

4) при восстановлении пятивалентного мышьяка иод-ионом необходим большой избыток кислоты: в конечном объеме (после ти-

трования) концентрация соляной кислоты должна быть не ниже 1:3; при недостаточной концентрации кислоты равновесие реакции сдвигается и оттитрованный раствор вскоре опять окрашивается выделяющимся иодом;

5) необходимо ставить холостой опыт и вносить поправку в полученные результаты.

Ход анализа. Навеску руды 0,1—3 г разлагают кислотами и удаляют азотную кислоту двукратным выпариванием с серной. Для восстановления мышьяка либо добавляют при нагревании с серной кислотой кусочек фильтровальной бумаги, либо обрабатывают фильтрат от нерастворимого остатка гидразином или сернистой кислотой.

Ход анализа в отсутствие меди. К раствору добавляют соляной кислоты до концентрации 2:1 и пропускают сильный ток сероводорода. При отсутствии других металлов сероводородной группы можно производить осаждение сероводородом при более низкой кислотности; однако для полного выделения мышьяка она должна быть не ниже 1:5. По отстаивании осадок отфильтровывают, промывают соляной кислотой (2:1) и холодной водой (если нет других сульфидов, можно промывать соляной кислотой с концентрацией 1:5). Фильтрат следует проверить на полную осаждения мышьяка подогреванием и повторным пропусканием сероводорода.

В фильтрате от осадка сульфидов определяют сурьму и другие металлы. Предосторожности, применяемые для обеспечения полного перехода сурьмы в раствор, указаны на стр. 512.

Осадок сульфидов вместе с фильтром помещают в колбу Кьельдаля или коническую колбу из жаростойкого стекла, добавляют 20—30 мл H_2SO_4 (1:1), прикрывают колбу воронкой и нагревают до полного обесцвечивания раствора. Колбу охлаждают, осторожно добавляют к остатку 70—80 мл холодной воды и кипятят до растворения;¹ затем охлаждают до 50—60°, добавляют 15—20 мл HCl и титруют броматом калия, как описано на стр. 494.

Ход анализа в присутствии меди. Отфильтрованный и промытый осадок сульфидов смывают обратно в стакан, растворяют в аммиаке с перекисью водорода сначала на холоду, затем при нагревании до побеления осадка серы. Если при растворении раствор желтеет, добавляют перекись водорода. Осадок серы отфильтровывают через тот же фильтр и промывают разбавленным раствором аммиака, содержащим перекись водорода. Фильтрат кипятят для удаления перекиси водорода, охлаждают и подкисляют соляной кислотой. Объем раствора должен быть возможно меньшим и во всяком случае не больше 100 мл. К раствору добавляют 0,3—0,5 г винной кислоты или виннокислой соли и приливают магниевую смесь из расчета 7—10 мл на 0,1 г As. После этого по каплям,

¹ Если растворение шло в колбе Кьельдаля, раствор переносят в коническую колбу.

при сильном перемешивании, прибавляют раствор аммиака до образования кристаллического осадка, а затем, избыток его (около 10 мл концентрированного аммиака на 100 мл раствора).

После 2—4-часового стояния осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором NH_4OH , растворяют в 30—50 мл HCl (1:2), прибавляют 1—3 г KJ и оттитровывают выделившийся иод 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания (без крахмала). Через 20 минут дотитровывают выделившийся иод. Конец реакции очень четкий: крахмал не прибавляют, потому что при такой высокой кислотности он часто дает неправильные окраски. При высоком содержании мышьяка лучше добавить соляную кислоту (до концентрации 1:1), чтобы обеспечить достаточно высокую ее концентрацию (не ниже 1:3) после прибавления тиосульфата натрия. При недостатке кислоты оттитрованный раствор через некоторое время снова желтеет.

Так как продажный иодид калия нередко содержит примесь нодата, необходимо поставить холостой опыт с теми же количествами иодида калия и кислоты для внесения соответствующей поправки.

4. ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ПОСЛЕ РАЗЛОЖЕНИЯ РУДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ЩЕЛОЧНОЙ ПЛАВКОЙ ИЛИ ОБРАБОТКОЙ КИСЛОТАМИ

Этот метод особенно удобен при анализе богатых руд и концентратов. Он принадлежит к наиболее простым и скорым методам, не требует сложной аппаратуры и дефицитных реактивов и обеспечивает достаточную точность.

Метод основан на следующем принципе. Навеску сплавляют с содой и селитрой или с едкой щелочью и перекисью натрия. Водную вытяжку сплавля отфильтровывают, подкисляют, осаждают мышьяк магниезальной смесью. Осадок растворяют в соляной кислоте и определяют мышьяк иодометрическим путем. В отсутствие сурьмы выделение мышьяка магниезальной смесью можно исключить.

При анализе руд с высоким содержанием сульфидов или арсенидов сплавление проходит бурно и возможны потери мышьяка вследствие разбрызгивания; поэтому мы рекомендуем вносить навеску руды, смешанную с содой, небольшими порциями в расплавленную селитру. Так же осторожно надо начинать сплавление с перекисью натрия.

Некоторые авторы [12] рекомендуют предварительно окислить руду азотной кислотой в фарфоровом тигле, закрытом часовым стеклом, затем выпарить кислоту досуха и сплавить навеску с содой и селитрой в том же тигле. Однако мы считаем нежелательным производить щелочные плавки в фарфоровых тиглях.

Для сульфидных руд больше подходит вариант того же метода, при котором руду разлагают кислотами в условиях, обеспечиваю-

ших окисление мышьяка до пятивалентного. После этого мышьяк осаждают магниезальной смесью в аммиачном растворе, чем обеспечивается отделение сурьмы, меди и железа. Осадок арсената магния-аммония растворяют в соляной кислоте и заканчивают определение иодометрическим путем.

По скорости выполнения этот вариант уступает методу разложения навески сплавлением; при высоком содержании железа необходимо двукратное отделение мышьяка магниезальной смесью. Однако вариант этот удобен для массовых анализов — он прост по выполнению и не является трудоемким.

Сплавление с содой и селитрой

Навеску руды 0,1—1 г смешивают с 2—3 г Na_2CO_3 и вносят небольшими порциями в селитру, расплавленную в железном тигле. Сплавление ведут на легком огне при перемешивании до тех пор, пока расплавленная масса не перестанет пениться и не делается вязкой. Сплав охлаждают, затем выщелачивают его горячей водой, отфильтровывают нерастворившийся остаток и промывают 1% раствором Na_2CO_3 . Фильтрат подкисляют соляной кислотой, кипятят для удаления окислов азота и в присутствии сурьмы прибавляют 1—2 г винной кислоты, магниезальную смесь, аммиак; далее осаждают мышьяк и определяют его иодометрическим путем.

Сплавление с перекисью натрия

Ускоренный вариант метода [35] пригоден при отсутствии сурьмы, молибдена и ванадия. Большие количества элементов IV аналитической группы не мешают определению.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—2 г смешивают в железном тигле с 6-кратным количеством смеси, состоящей из 1 ч. Na_2CO_3 и 2 ч. Na_2O_2 ; сверху насыпают тонкий слой этой же смеси.¹ Сплавление сначала осторожно на легком огне, затем усиливают пламя и выдерживают 10—15 мин. до полного разложения руды. Сплав выщелачивают водой и кипятят для разложения перекиси водорода. Вытяжку фильтруют в мерную колбу, промывают остаток 1% раствором Na_2CO_3 , разбавляют водой до метки и перемешивают.

К аликвотной части раствора прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) и несколько капель раствора перманганата калия до устойчивой розовой окраски (для разрушения последних остатков перекиси водорода); затем прибавляют 1—2 мл спирта для разрушения перманганата калия и кипятят в течение нескольких минут. Охлаждают, разбавляют водой до 80 мл, прибавляют 40 мл конц. HCl и 2—3 г KI . Выделившийся иод сразу же оттитровывают тиосульфатом

¹ Сульфидные и арсенидные руды лучше не смешивать с перекисью натрия, так как реакция сплавления протекает очень бурно.

натрия, затем оставляют на 20 мин. и по истечении этого времени дотитровывают.

Необходимо ставить холостую пробу с теми же количествами иодида калия и кислоты для внесения соответствующей поправки в результаты титрования.

В присутствии сурьмы или меди мышьяк выделяют магnezиальной смесью.

Разложение кислотами

Навеску руды 0,3—2 г растворяют в 5—20 мл HNO_3 (1:1). По окончании реакции прибавляют 5—15 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают, приливают 5—10 мл воды и вновь выпаривают до выделения паров. По охлаждении добавляют воды, нагревают до растворения сульфатов, отфильтровывают и промывают нерастворимый остаток. К фильтрату прибавляют 2—3 г винной или лимонной кислоты, нейтрализуют аммиаком, приливают раствор магnezиальной смеси (из расчета 10 мл на 0,1 г As) и осаждают арсенат магния-аммония (стр. 499). Объем раствора не должен превышать 100 мл.

При значительном содержании железа осадок растворяют в минимальном количестве разбавленной соляной кислоты, добавляя 0,3—0,5 г винной или лимонной кислоты и повторяют осаждение магnezиальной смесью. Дальнейшая обработка осадка и иодометрическое определение мышьяка описаны выше.

5. УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ СУРЬМЫ

Этот метод аналогичен броматному методу определения сурьмы без ее выделения (стр. 515). Навеску руды разлагают кислотами и восстанавливают мышьяк выпариванием с серной кислотой в присутствии восстановителя; в полученном растворе трехвалентный мышьяк окисляют броматом калия.

Метод даст хорошие результаты при содержании мышьяка не ниже десятых долей процента, но по скорости уступает методу сплавления с перекисью натрия; однако он более пригоден для массовой работы, не требует применения дефицитных реактивов и более выгоден для руд сульфидных, а также содержащих большое количество кремнезема.

Сурьма титруется вместе с мышьяком. Поэтому метод пригоден при отсутствии сурьмы или малом ее содержании, допускающем возможность определения колориметрическим путем; в этих случаях вносят поправку на содержание сурьмы. Кобальт и железо мешают только при высоком содержании, давая окрашенные растворы; окраска, вызываемая железом, может быть обесцвечена добавлением фосфорной кислоты.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—2 г помещают в колбу Кьельдаля или коническую колбу из жаростойкого стекла емкостью 100—200 мл и разлагают 15—20 мл H_2SO_4 . Для трудноразлагаемых руд добавляют 2—3 мл HNO_3 . В горлышко колбы вставляют воронку. Колбу нагревают до разложения навески; затем помещают в нее кусок беззольного фильтра для восстановления мышьяка и нагревают до обесцвечивания раствора, после чего выдерживают еще 20—30 мин. для окисления железа. Далее колбу охлаждают, к остывшей массе осторожно добавляют 30—50 мл воды и нагревают до растворения солей. Затем раствор переносят в коническую колбу емкостью 300—500 мл, обмывают стенки колбы 30 мл HCl (1:1) и разбавляют водой до 150 мл (при высоком содержании кобальта, окрашивающего раствор в розовый цвет, разбавляют до большего объема). Раствор нагревают до 50—60° и титруют мышьяк раствором бромата калия.

При проведении анализа необходимо соблюдать следующие условия:

1) прибавление фильтровальной бумаги при выпаривании с серной кислотой обязательно, так как бумага играет роль восстановителя; ее можно заменить гидразином или другим восстановителем;

2) пробу необходимо выдержать после обесцвечивания раствора в течение 20—30 мин. при температуре выделения паров серной кислоты, для того чтобы полностью окислить железо, восстановленное в процессе разложения навески. Слишком длительное нагревание (50 мин. и больше) вызывает частичное окисление мышьяка.

Параллельно с серией анализов ведется холостой опыт.

6. УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В РЕАЛЬГАРЕ И АУРИПИГМЕНТЕ

Реальгар и аурипигмент растворяются в аммиачной перекиси водорода; сопутствующие им сульфиды (железа, ртути и др.) остаются при этом в нерастворимом остатке. Мышьяк в этих условиях окисляется до пентавалентного и может быть определен йодометрическим путем. В присутствии сурьмы мышьяк выделяют магнетизальной смесью.

Этот метод по скорости выполнения превосходит все описанные выше, не уступая им в точности. Он пригоден только для реальгара и аурипигмента; сложные сульфиды и арсениды при этой обработке не растворяются.

Ход анализа. Навеску тонкорастертой руды 0,1—0,3 г растворяют при нагревании в смеси 10—15 мл 25% NH_4OH и 5—10 мл пергидроля. Через 15—20 мин. сульфид мышьяка полностью растворяется; раствор кипятят для удаления избытка перекиси водорода. Если в нерастворимом остатке отсутствуют рудные включения,

его не отфильтровывают.¹ Раствор нейтрализуют соляной кислотой, прибавляют дополнительно 50 мл HCl (1 : 2), 2—3 г KJ и сейчас же оттитровывают иод тиосульфатом натрия (стр. 500).

Если в пробе присутствует сурьма, мышьяк из аммиачного раствора выделяют магниальной смесью. Для этого раствор подкисляют соляной кислотой, прибавляют от 0,5 до 1 г винной или лимонной кислоты (для удержания сурьмы в растворе), приливают магниальной смеси (из расчета 7—10 мл на 0,1 г As) и заканчивают определение, как описано на стр. 499.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ МЫШЬЯКА

При очень малом содержании мышьяка (десятые и сотые доли процента) объемные методы определения малоприменимы. Величина поправки холостого опыта нередко превосходит содержание мышьяка в пробе. Для получения удовлетворительных результатов приходится значительно увеличивать навеску.

Лучшим методом определения малых количеств мышьяка является метод, основанный на восстановлении соединений мышьяка гипофосфитом в солянокислой среде и последующем измерении окраски образующегося коллоидного раствора мышьяка. Метод этот пригоден при содержании мышьяка от тысячных долей процента до 1%; он прост по выполнению и обеспечивает высокую точность определения.

Метод Гутцейта-основан на восстановлении мышьяка водородом до мышьяковистого водорода, который с хлорной или бромной ртутью, нанесенной на полоски бумаги, образует окрашенные соединения. По интенсивности окраски и величине пятна определяют содержание мышьяка. Метод отличается простотой и высокой чувствительностью, позволяя определять количества мышьяка от 0,001 мг.² Определению мешают некоторые металлы, а также фосфаты и ряд других анионов. Для получения воспроизводимых результатов необходимо строго соблюдать постоянство условий опыта. Мышьяк должен присутствовать в форме трехвалентного, так как пятивалентный мышьяк крайне медленно восстанавливается водородом. Обычно мышьяк предварительно восстанавливают солями гидразина или сернистой кислотой. Процесс восстановления и выделения мышьяковистого водорода протекает успешнее в присутствии двувалентного железа и двувалентного олова [9].

Метод Марша-Бломендаля основан на разложении мышьяковистого водорода на водород и мышьяк нагреванием в трубке Марша: мышьяк отлагается за раскаленной частью трубки, образуя

¹ В нерастворимом остатке, если в нем присутствуют рудные включения, можно определить ртуть.

² Пределы применимости метода по Файнбергу [34]: при работе с индикаторными бумажками, пропитанными хлорной ртутью, — от 4 до 30 г As ; при работе с бромной ртутью — от 0,4 до 20 г As .

мышьяковое зеркало. Водород для восстановления получается электролитическим путем. Лабораторией ВСЕГЕИ [1] метод несколько видоизменен. Конечное определение мышьяка выполняется взвешиванием его в виде арсената серебра.

Метод Марша — Бломендала пригоден для определения мышьяка в рудах и породах любого состава. Достоинствами его являются высокая чувствительность, точность и наглядность. Недостаток метода — громоздкая аппаратура, ограничивающая его применение единичными контрольными и арбитражными анализами.

Гипофосфитный метод [5, 34]

Навеску руды 0,5—3 г разлагают при нагревании соляной кислотой (1 : 1) с хлоратом калия. Необходимо следить за тем, чтобы во время разложения руды на водяной бане в растворе оставался окислитель. После полного разложения руды раствор кипятят для удаления хлора, переносят в мерную колбу и доливают соляной кислотой (1 : 1) до метки.

Для колориметрирования отбирают 10—15 мл раствора в стакан емкостью 50 мл, прибавляют 2 мл 1% раствора CuSO_4 и 5 мл насыщенного солянокислого раствора гипофосфита натрия или калия. Раствор умеренно нагревают в течение 10 мин., затем доводят до кипения и поддерживают слабое кипение 3—5 мин. При этом раствор окрашивается в коричневый цвет от выделившегося коллоидного мышьяка. После охлаждения раствор переносят в колориметрические трубки, доливают до 25 мл соляной кислотой (1 : 1) и сравнивают окраску испытуемого раствора с шкалой стандартов.

При определении мышьяка в рудах, содержащих ртуть, мышьяк отделяют от ртути спеканием навески руды (от 0,5 до 2 г) с 5—10 г смеси соды и окиси цинка (1 : 4) или сплавлением с 6-кратным количеством едкой щелочи и 0,5 г селитры. Спек или сплав выщелачивают водой, вытяжку подкисляют соляной кислотой и в аликвотной части раствора определяют мышьяк колориметрическим способом.

В рудах, содержащих молибден, необходимо отделить мышьяк от молибдена¹ осаждением мышьяка аммиаком вместе с гидроокисью железа в виде основного арсената железа.² При этом мышьяк должен находиться в пентавалентной форме, а содержание железа должно быть в 10 раз больше, чем содержание мышьяка.

Осадок растворяют в соляной кислоте (1 : 1) и в аликвотной части раствора определяют мышьяк колориметрическим путем, пользуясь шкалой стандартных растворов.

¹ Молибден восстанавливается гипофосфитом до низших степеней окисления и дает растворы, окрашенные в синий и бурый цвет.

² Если содержание железа в пробе мало, прибавляют раствор хлорного железа в десятикратном количестве по отношению к мышьяку.

Приготовление шкалы стандартных растворов

В 10 стаканов емкостью 50 мл вводят из микробюретки от 0,2 до 2,0 мл стандартного раствора мышьяка с интервалами 0,2 мл, прибавляют 4—5 капель 10% раствора FeCl_3 , 10 мл HCl (1:1), 2 мл 1% раствора CuSO_4 и 5 мл раствора NaH_2PO_4 или $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Раствор умеренно нагревают, затем доводят до кипения и кипятят в течение 5 мин. По охлаждению содержимое стаканов переносят в колориметрические трубки, доливают до 25 мл соляной кислотой (1:1) и сравнивают окраски стандартных растворов с окраской анализируемого раствора.

Реактивы

1. Раствор хлорного железа (10%) в соляной кислоте (1:1).
2. Насыщенный раствор гипофосфита натрия в соляной кислоте (1:1): реактив можно сохранять не дольше одного дня.
3. Стандартный раствор мышьяка. 0,1320 г As_2O_3 растворяют при нагревании в 5 мл 10% раствора NaOH . Полученный раствор арсенита переподят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.
[1 мл стандартного раствора содержит 0,1 мг As.]

Метод Гутцейта

Определение мышьяка производят в приборе, показанном на рис. 2. Прибор состоит из широкогорлой колбы или банки А емкостью 30—100 мл, трубки с несколькими полосками бумаги, пропитанной

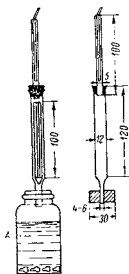


Рис. 2. Прибор для определения мышьяка по методу Гутцейта

раствором ацетата свинца, трубки с ватой, смоченной ацетатом свинца (для поглощения сероводорода), и трубки с полоской бумаги, пропитанной раствором хлорной или бромной ртути.

Ход анализа. Плавеску руды 1—10 г обрабатывают концентрированной азотной кислотой, нагревают до удаления окислов азота, прибавляют 10—40 мл конц. H_2SO_4 и дают парам выделяться в течение 10—15 мин. Затем охлаждают, приливают 10—20 мл воды, 0,5—2 г сульфата или хлорида гидразина, вновь выпаривают до появления паров серной кислоты и оставляют при этой температуре в течение 10—15 мин. Далее к охлажденной массе прибавляют 50—100 мл HCl (1:4), нагревают до растворения солей, фильтруют в мерную колбу, промывают горячей водой и разбавляют соляной кислотой (1:4) до метки.

Аликвотную часть раствора (25—50 мл) вливают в склянку А (рис. 2), прибавляют 2 мл раствора FeSO_4 , если железо отсутствует в пробе, и 0,5 мл раствора SnCl_2 . Доводят температуру раствора до 20—25°, прибавляют 35 г зернового цинка и быстро закрывают сосуд А пробкой с заряженными

трубками, составляющими верхнюю часть прибора. Через час вынимают полоску бумаги, пропитанной раствором хлорной ртути, опускают ее на несколько секунд в расплавленный парафин, сравнивают окраску с заранее приготовленной стандартной шкалой и определяют процентное содержание мышьяка.

Определению мешают фосфаты, а также ионы иода, хлора, брома и значительные количества сурьмы, меди, никеля и кобальта.

Для получения воспроизводимых результатов скорость образования мышьяковистого водорода должна быть постоянной, так как от этого зависят размер и окраска пятна. Поэтому необходимо определение мышьяка и приготовление стандартной шкалы вести в строго одинаковых условиях и с теми же реактивами. Если для восстановления мышьяка применяют цинк, зерна его должны быть одинаковых размеров.

В лаборатории ВСЕГЕИ при определении малых количеств мышьяка применяют несколько видоизмененный метод Гутцейта в связи с трудностью получения цинка, не содержащего мышьяка.

Восстановление мышьяковистой кислоты до мышьяковистого водорода производят водородом, получаемым электролитическим путем. Прибор для определения мышьяка (рис. 3) состоит из сосуда *A*, имеющего форму колокола, нижняя часть которого закрыта плотно привязанной пергаментной бумагой. Сбоку впаяна трубочка для ввода свинцового катода, а снаружи нижнюю часть сосуда плотно охватывает платиновая проволока, служащая анодом. Сосуд *A* вставляют в сосуд *B*. Через верхнюю часть сосуда *A* вливают испытуемый раствор и закрывают сосуд трубками Гутцейта: нижняя — с тампоном стеклянной ваты, вторая — с фильтровальной бумагой, пропитанной раствором ацетата свинца; в верхнюю часть второй трубки вставляют полоску реактивной бумаги (фильтровальная бумага, пропитанная 1% раствором хлорной или бромной ртути). Через 20—30 мин. после включения тока интенсивность окраски реактивной бумаги достигает максимума.

Для приготовления стандартной шкалы производят целый ряд опытов с известными количествами мышьяка. Получающиеся красно-бурые пятна во влажном состоянии скоро теряют свой цвет, но в сухом состоянии и в защищенном от света месте сохраняют цвет довольно долго. Для лучшей сохранности полоски бумаги

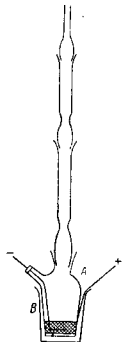


Рис. 3. Прибор для определения мышьяка по видоизмененному методу Гутцейта

с мышьяковыми пятнами погружают в расплавленный парафин, укрепляют на листе белой бумаги и хранят в закрытом сосуде над пятиокисью фосфора.

В присутствии больших количеств меди мышьяк (до восстановления гидразином) осаждают аммиаком вместе с гидроксидом железа.

При определении мышьяка и приготовлении стандартных пятен размеры колбочек и других частей прибора должны быть одинаковы.

Реактивы

1. Серная кислота — концентрированная, не содержащая мышьяка.
2. Азотная кислота — уд. вес 1,4.
3. Соляная кислота — концентрированная, не содержащая мышьяка.
4. Раствор железных квасцов 2 мл раствора должны заключать количество сульфата железа, отвечающее 0,1 г окиси железа.
5. Цинк, не содержащий мышьяка. Кусочки цинка обрабатывают предварительно соляной кислотой (1:2) для очистки поверхности, сохраняют под водой.
6. Хлорид олова — 25% раствор, содержащий 10 мл конц. HCl в 100 мл раствора.
7. Ацетат свинца — 1% и 5% растворы.
8. Бумага, пропитанная хлорной или бромной ртутью. Фильтровальную бумагу погружают в 5% раствор хлорной (бромной) ртути и высушивают в сушильном шкафу при температуре 60—70° (или же погружают фильтровальную бумагу в спиртовой раствор бромной ртути и высушивают на воздухе).
9. Стандартный раствор трехвалентного мышьяка 0,132 г As_2O_3 растворяют при нагревании в минимальном объеме раствора едкой щелочи, разбавляют водой, прибавляют 10 мл конц. H_2SO_4 , нагревают до появления паров серной кислоты, прибавляют 0,1—0,2 г сульфата гидразина и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты, после охлаждения переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доливают водой до метки. Разбавлением этого раствора 2% раствором $NaHCO_3$ (1:9) получают раствор, служащий для приготовления шкалы стандартных окрасок (1 мл раствора содержит 0,01 мг As).

Видоизмененный метод Марша — Бломендала [1]

Определение мышьяка производится в приборе, состоящем из сосуда для получения мышьяковистого водорода и трубки Марша для его разложения (рис. 4).

Сосуд *A* книзу несколько сужен и закрыт плотно привязанной пергаментной бумагой, играющей роль диафрагмы между катодом и анодом. Свинцовый или платиновый катод с блестящей поверхностью находится внутри сосуда *A* и доходит почти до пергаментного дна. Анодом служит платиновая сетка или пластинка, плотно охватывающая сосуд снаружи. Сосуд *A* вставляется в стакан *B*. Собранный прибор помещается в сосуд *C* с холодной водой для охлаждения электролита. *D* — напорная воронка с краном, *E* — отводная трубка.

Ход анализа. Навеску руды с содержанием мышьяка не больше 1 мг разлагают кислотами или сплавлением и переводят раствор в сернокислый.

Если руда содержит медь, необходимо выделить мышьяк, так как в присутствии меди восстановление до мышьяковистого водорода протекает не полностью. В этом случае к фильтрату от нерастворимого остатка прибавляют соль трехвалентного железа (если содержание его в руде недостаточно), нейтрализуют раствор аммиаком и осаждают железо вместе с мышьяком действием аммиака или

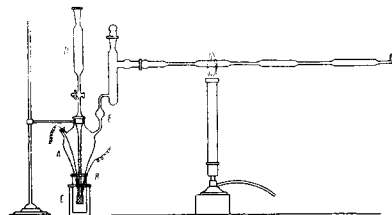


Рис. 4. Прибор для определения мышьяка по видоизмененному методу Марша — Бломэндаля

ацетатным гидролизом. Осадок растворяют в разбавленной серной кислоте.

Если в исследуемой руде медь не содержится, раствор, полученный в результате разложения навески, выпаривают до небольшого объема (не больше 40 мл), восстанавливают мышьяковую кислоту до мышьяковистой сульфитом натрия или сернистой кислотой и кипятят для удаления избытка сернистой кислоты. Объем раствора для анализа должен быть не более 40 мл, кислотность не выше 1 : 10; необходимо полное отсутствие хлоридов, нитратов и органических веществ.

Для получения зеркала мышьяка необходимо до начала опыта вытеснить воздух из прибора водородом. Для этого в пространство около анода и катода наливают через воронку немного 10% H_2SO_4 ¹ и пропускают ток. Напряжение должно быть равно приблизительно 7—8 в, а сила тока 2—3 а. По истечении 15—20 мин. после включения тока можно зажечь горелку, не опасаясь взрыва. Затем в сосуд А вводят через воронку испытуемый раствор небольшими порциями. Весь мышьяк осаждается на стенках трубки за местом нагрева.

¹ При этом трубка воронки должна оставаться наполненной жидкостью во избежание попадания воздуха в прибор при последующем прилипании испытуемого раствора.

В конце опыта, чтобы убедиться в полноте выделения мышьяковистого водорода, горелку переставляют на новое место (перед вторым сужением трубки). Если через 20—30 мин. нового мышьякового зеркала не образуется, это свидетельствует о полном выделении мышьяка. Мышьяковое зеркало растворяют в азотной кислоте (1:2),¹ смывают в стакан и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток растворяют в аммиаке и вновь выпаривают. Образовавшийся арсенат растворяют в воде и осаждают нитратом серебра.

Для полного осаждения мышьяка необходимо прибавить несколько кристалликов ацетата натрия. Отстоявшийся осадок Ag_3AsO_4 фильтруют через пористый тигель, промывают водой, высушивают при 105° и взвешивают. Коэффициент для пересчета Ag_3AsO_4 в As — 0,1620.

При содержании мышьяка 0,1 мг или меньше лучше определять его колориметрическим способом.

Определение мышьяка в присутствии сурьмы. Вместе с мышьяковистым водородом выделяется и сурьмянистый водород. При их разложении нагреванием сурьмяное зеркало образуется перед местом нагрева и при подогревании трубки не перемещается с места на место; мышьяковое зеркало образуется за местом нагрева и легко перемещается при подогреве. Это свойство мышьякового зеркала позволяет растворять его, не затрагивая сурьмяного. Для этого следует отогнать мышьяк в сторону оттянутого конца трубки и при втягивании азотной кислоты не доводить уровень ее до сурьмяного зеркала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоглазов К. Ф., Бояршинова О. П. Определение малых количеств мышьяка в железных рудах. Материалы ЦНИИРИ, Геохимия, № 2 (1937).
2. Лебова Р. Г. Определение мышьяка и сурьмы в рудах. Гостеолиздат, 1946.
3. Файнберг С. Ю., Гинзбург Л. Б. Зав. лаб., I, 738 (1932).
4. Фогельсон Е., Калмыкова Н. В. Зав. лаб., V, 582 (1936).
5. Цивина В. С., Добкина В. М. Зав. лаб., VII, 1115 (1938).
6. Черников Ю. А., Колодуб П. А. Зав. лаб., IX, 468 (1940).

¹ Оттянутый конец трубки погружают в кислоту и осторожно всасывают ее.

СУРЬМА И ЕЕ РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В своих природных соединениях сурьма связана главным образом с серой, образуя либо сульфиды простого состава — *сурьмяный блеск* (антимонит) Sb_2S_3 , либо разнообразные минералы, являющиеся солями сульфосурьмяной кислоты, — так называемые *блеклые руды*, состав которых может быть представлен общей формулой $\text{Cu}_2(\text{Ag, Zn, Fe})(\text{Sb, As})_4\text{S}_{13}$; с этой формулой вполне согласуется некоторый избыток серы, устанавливаемый точными анализами минералов.

Сурьмяный блеск и блеклые руды встречаются в гидротермальных месторождениях и сопровождаются разнообразными сульфидами: киповарью, пиритом, арсенопиритом, часто сульфатами, баритом, кварцем, кальцитом и др.

В зоне окисления вторичными рудными минералами сурьмы являются окислы — *валентинит* Sb_2O_3 и гидроокислы — *сурьмяная охра* $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ СУРЬМЯНЫХ РУД

Сурьмяные руды переводятся в раствор разложением кислотами или сплавлением (спеканием) навески.

Обработка кислотами, в особенности серной кислотой с сульфатом калия или натрия, полностью разлагает сульфидные руды; окисленные руды разлагаются хуже.

Разложение сплавлением следует безусловно предпочесть для окисленных руд и для руд с большим содержанием свинца, меди, висмута. Сплавление можно производить: 1) с содой и серой, 2) с щелочью и перекисью натрия, 3) с содой и селитрой.

Лучшим следует признать метод сплавления с содой и серой, причем одновременно с разложением достигается отделение сурьмы от элементов III и IV аналитических групп; кремневая кислота получается в виде плотного, легко фильтруемого осадка. Сплавление с перекисью натрия или с содой и селитрой также полностью разлагает все сурьмяные руды. Однако при высоком содержании кремнезема в руде после подкисления щелочного сплава выделяются объемистые коллоидные осадки кремневой кислоты, затрудняющие дальнейший анализ.

1. РАЗЛОЖЕНИЕ РУДЫ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

При обработке сурьмяных руд и минералов царской водкой или азотной кислотой часть сурьмы остается в нерастворимом остатке. Соляная кислота, насыщенная бромом, или соляная кислота с хлоратом калия хорошо растворяет все сульфидные руды и минералы сурьмы. Разложение кислотами окисленных сурьмяных руд протекает труднее.

Соли сурьмы легко гидролизуются, образуя труднорастворимые основные соли. Чтобы исключить возможность попадания части сурьмы в осадок в виде основных солей, следует прибавлять к остатку после разложения навески концентрированную соляную кислоту, а разбавление растворов и промывание осадков производить сильноподкисленной водой. При анализе руд, богатых сурьмой, следует прибавлять к раствору перед разбавлением 2—3 г винной или лимонной кислоты для связывания сурьмы в комплекс с целью предотвращения гидролиза.

2. РАЗЛОЖЕНИЕ РУДЫ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И СУЛЬФАТОМ НАТРИЯ ИЛИ КАЛИЯ

Все сульфидные руды хорошо разлагаются серной кислотой, содержащей сульфат натрия или калия.

Ход разложения подробно описан ниже (стр. 515).

3. РАЗЛОЖЕНИЕ РУДЫ СМЕСЬЮ ПЛАВИКОВОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

Если определяются небольшие количества сурьмы в силикатных породах, шлаках и т. п., целесообразно вести разложение навески смесью плавиковой и серной кислот в платиновой чашке. При отсутствии платиновых чашек навеску разлагают фторидом аммония (калия) и серной кислотой в стаканах из жаростойкого стекла.

4. РАЗЛОЖЕНИЕ РУДЫ СПЛАВЛЕНИЕМ С СОДОЙ И СЕРОЙ

При сплавлении навески руды с содой и серой образуется расплав полисульфидов. Мышьяк, сурьма, олово и молибден образуют при этом тиосоединения. При обработке сплава водой тиосоли растворяются, а свинец, медь, висмут, железо и др. остаются в осадке в виде сульфидов.

Навеску тонкорастертой руды (0,3—1 г) смешивают в ступке с 4—6-кратным количеством смеси соды и серы, взятых в отношении 1:1, помещают в фарфоровый тигель и покрывают слоем смеси; тигель накрывают крышкой и вставляют в отверстие асбестового картона так, чтобы он выступал на $\frac{1}{4}$ своей высоты.

Нагревание начинают над очень маленьким пламенем горелки, причем сера реагирует с содой с образованием щелочных полисуль-

фидов. По истечении 10—15 мин. нагревание усиливают до покраснения дна тигля; при этом избыточная сера испаряется и горит по краям крышки. Нагревают до прекращения горения серы, затем медленно охлаждают, выщелачивают сплав водой и отфильтровывают вытяжку, содержащую тиосульфаты мышьяка, сурьмы, олова, молибдена и др. Осадок промывают разбавленным раствором сульфата натрия или аммония, затем водой. Цвет раствора должен быть золотистым, без зеленоватого оттенка; последний указывает на присутствие коллоидных сульфидов железа или меди.

В этом случае раствор разбавляют и оставляют в теплом месте, причем выделяется дополнительный осадок сульфидов. Его отфильтровывают и присоединяют к основному осадку. Фильтрат подкисляют серной кислотой, добавляют избыток ее в количестве, отвечающем 10—15 мл концентрированной кислоты, прибавляют $\frac{1}{4}$ бумажного фильтра (диаметром 9 см) и выпаривают до выделения паров серной кислоты и обесцвечивания раствора.

5. РАЗЛОЖЕНИЕ РУДЫ СПЛАВЛЕНИЕМ С ЕДКИМ НАТРОМ И ПЕРЕКИСЬЮ НАТРИЯ

Навеску тонкорастертой руды 0,3—1 г сплавляют в никелевом или железном тигле с едким натром и перекисью натрия. Остывший сплав выщелачивают горячей водой. Фильтрат подкисляют серной кислотой, прибавляют еще 10—15 мл кислоты, $\frac{1}{4}$ бумажного фильтра и нагревают до появления паров серной кислоты.

Аналогично производится разложение пробы сплавлением с содой и селитрой.

6. РАЗЛОЖЕНИЕ РУДЫ СПЕКАНИЕМ

Спеканием разлагают окисные, силикатные и сульфидные сурьмяные руды.

Навеску руды 0,5—1 г смешивают с 5 г смеси (1 ч. Na_2CO_3 и 4 ч. ZnO или 1 ч. Na_2CO_3 и 2 ч. MgO), помещают в фарфоровый тигель, сверху присыпают тонким слоем смеси и вставляют тигель в холодный муфель. Муфель нагревают, постепенно повышая температуру до 700—800°. Остывший спек выщелачивают водой, переносят в колбу Кьельдаля или коническую колбу из жаростойкого стекла и обрабатывают, как описано выше.

7. КОМБИНИРОВАННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ РУДЫ

Выше указывалось, что сульфидные руды хорошо разлагаются серной кислотой, содержащей сульфат калия (натрия). Однако, если руда содержит много свинца, осадок сульфата свинца удерживает часть сурьмы. В этом случае после разложения навески серной кислотой и сульфатом калия (натрия) нерастворимый остаток

отфильтровывают и сплавляют с содой и серой, а сплав выщелачивают водой. Водную вытяжку подкисляют серной кислотой, прибавляют еще 10—15 мл кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Серноокислый раствор присоединяют к основному.

III. ОТДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Отделение сурьмы от сопутствующих элементов необходимо производить в том случае, если в анализируемом материале присутствуют мышьяк и молибден, мешающие последующему определению сурьмы объемным методом.

От молибдена большие количества сурьмы отделяют восстановлением ее до металла в солянокислом растворе металлическим свинцом или цинком. Малые количества сурьмы (вместе с мышьяком) лучше всего отделять от молибдена и меди осаждением аммиаком совместно с гидроокисью железа.

Отделение мышьяка от сурьмы основано на осаждении сульфида мышьяка из солянокислых растворов при концентрации соляной кислоты 2:1; в этих условиях сурьма остается в растворе. Вместе с мышьяком осаждается часть меди и молибдена. Лучше осаждают мышьяк из небольшого объема, а затем разбавляют раствор. В фильтрате (после разбавления водой) осаждают сурьму. Фильтрат, содержащий сурьму, перед разбавлением не следует выпаривать во избежание возможной потери сурьмы от улетучивания. Осадок сульфида сурьмы отфильтровывают и далее поступают с ним в зависимости от того, каким методом будут определять сурьму.

Мышьяк можно отделить от сурьмы также отгонкой в виде трихлорида мышьяка (стр. 492) или выделить в виде элементарного мышьяка действием гипофосфита (стр. 495).

Отделение сурьмы от олова достигается обработкой металлическим железом в солянокислом растворе, причем сурьма восстанавливается до металла, а олово до двухвалентного соединения. Выполнение разделения описано на стр. 595. Можно также отделить сурьму от олова действием сероводорода в присутствии щавелевой кислоты; при этом соединение олова остается в растворе. Присутствие олова не мешает объемному и колориметрическому определениям сурьмы.

Отделение сурьмы от больших количеств металлов IV аналитической группы производится персведением ее в тиосоли, для чего осадок сульфидов обрабатывают сульфидом аммония (натрия). Отделение сурьмы в виде тиосоли, растворимой в воде, еще лучше достигается сплавлением навески с содой и серой.

IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ

Количественное определение сурьмы при содержании ее в пробе более 0,5% может быть выполнено объемными методами — перманганатным или броматным. Оба метода равноценны по точности опре-

деления и быстроте выполнения; они применимы как для определения сурьмы в ходе полного анализа, так и для единичных определений.

Для малых количеств сурьмы (от десятых до тысячных долей процента) хорошие результаты дает колориметрический метод.

1. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ

Соединения пентавалентной сурьмы при выпаривании с серной кислотой диссоциируют с образованием сульфата трехвалентной сурьмы. Для ускорения этого процесса добавляется восстановитель — фильтровальная бумага.

Мышьяк, молибден и ванадий при выпаривании с серной кислотой в указанных условиях также восстанавливаются и мешают определению сурьмы объемным методом; поэтому их приходится отделять. При небольшом содержании мышьяка в сурьмяных рудах можно определить его из отдельной навески, а в результаты объемного определения суммы мышьяка и сурьмы внести соответствующую поправку.

Большие количества меди, никеля и кобальта мешают объемному определению сурьмы только своей окраской.

Железо, олово и небольшие количества меди не мешают определению. Железо может частично восстановиться при нагревании с фильтром, но оно окисляется полностью при дальнейшем нагревании с серной кислотой; после разрушения фильтра и обесцвечивания раствора необходимо нагревать не менее 20 мин. В этих условиях железо мешает только при высоком его содержании, обуславливающим сильное окрашивание раствора. Влияние железа может быть устранено прибавлением фосфорной кислоты, образующей бесцветный раствор комплексного фосфата железа.

Определение сурьмы в отсутствие мышьяка и меди [6]

Навеску тонкорастертой руды 0,3—2 г помещают в колбу Кьельдала или коническую колбу из жаростойкого стекла, прибавляют 10—20 мл конц. H_2SO_4 , 2 г K_2SO_4 и $1/4$ бумажного фильтра. Колбу прикрывают воронкой и нагревают до выделения обильных паров серной кислоты и полного обесцвечивания раствора. Если обесцвечивание долго не наступает, прибавляют 5—10 капель HNO_3 , и вновь выпаривают до появления обильных паров серной кислоты. При этом сурьма снова переходит в трехвалентную. После обесцвечивания нагревают еще 20 мин. для окисления железа (ср. стр. 503).

Окисленные руды разлагают сплавлением или спеканием (стр. 512).

Перманганатный метод определения сурьмы. Полученный после нагревания с серной кислотой раствор сурьмы охлаждают, прибавляют воды и 10 мл конц. HCl . Нагревают до растворения солей, разбавляют до 150 мл водой и охлаждают. Затем прибавляют не-

большое количество сульфата марганца и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 0,00609 г Sb.

Титр раствора перманганата калия рекомендуется устанавливать по металлической сурьме, для чего 0,2 г тонкорастертой химически чистой сурьмы обрабатывают серной кислотой и выпаривают до появления паров серной кислоты. Полученный раствор соли трехвалентной сурьмы охлаждают, прибавляют 20 мл конц. HCl , разбавляют до 100 мл водой и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до слабо-розового окрашивания.

Броматный метод определения сурьмы. Раствор, полученный разложением навески, выпаривают до выделения паров серной кислоты, прибавляют 20 мл конц. HCl и разбавляют водой до 100 мл. Затем нагревают до 50—60° и титруют 0,1 н. раствором KBrO_3 в присутствии метилового оранжевого или метилового красного до обесцвечивания раствора (т. е. до разрушения индикатора).

Под конец титрования раствор бромата калия прибавляют по каплям и при сильном взбалтывании, так как окисление трехвалентной сурьмы идет медленно. Не следует прибавлять много раствора индикатора; достаточно ввести 2—3 капли в начале и 1—2 капли в конце титрования. Если исследуемый раствор оттитрован правильно, от прибавления 1—2 капель индикатора к обесцвеченному раствору он вновь окрасится; окраска должна исчезнуть при прибавлении 1—2 капель раствора KBrO_3 .

1 мл 0,1 н. раствора KBrO_3 соответствует 0,00609 г Sb

Определение сурьмы в присутствии мышьяка

Метод основан на выделении мышьяка из солянокислого раствора (2:1) сероводородом. Сурьма при данной величине кислотности остается в растворе.

Сернокислый раствор, полученный после разложения навески тем или иным способом, разбавляют водой. Учитывая легкость образования труднорастворимых основных солей сурьмы, при высоком ее содержании для разбавления раствора и промывания осадка следует пользоваться раствором соляной кислоты. При анализе богатых сурьмой минералов и руд рекомендуется также прибавлять к раствору перед разбавлением 2—3 г винной кислоты.

К фильтрату прибавляют двойной объем концентрированной соляной кислоты и, не отфильтровывая нерастворимого остатка, быстро насыщают раствор на холоду сероводородом. Осадок сульфида мышьяка (если мышьяка мало, осадок выпадает не сразу) отфильтровывают, промывают соляной кислотой (2:1) и затем 2—3 раза водой. Фильтрат после отделения мышьяка доводят до концентрации соляной кислоты 1:4 разбавлением водой или частичной нейтрализацией аммиаком и осаждают сурьму сероводородом при нагревании; получается плотный кристаллический осадок черного

цвета. Затем разбавляют раствор водой и вторично пропускают сероводород, проверяя полноту осаждения сурьмы.

Черный осадок сульфида сурьмы, выделенный из сильноокислого раствора при нагревании, фильтруется гораздо быстрее, чем осажденный на холоду, и при промывании не проходит в фильтрат.

Полученный осадок сульфида сурьмы переносят вместе с фильтром в колбу Кьельдаля или коническую колбу из жаростойкого стекла, прибавляют 20 мл конц. H_2SO_4 , 2—3 г K_2SO_4 , нагревают до полного разложения и обесцвечивания раствора и определяют сурьму перманганатным или броматным методом.

Мышьяк может быть также удален отгонкой из солянокислой среды (стр. 492).

Определение сурьмы в присутствии мышьяка и меди

Навеску руды 0,3—2 г разлагают кислотами и осаждают сероводородом все металлы сероводородной группы. Осадок сульфидов смывают водой с фильтра в стакан, прибавляют 20 мл 5% раствора сульфида аммония или натрия, разбавляют водой до 50—60 мл и нагревают до полной коагуляции осадка. Осадок фильтруют через тот же фильтр, промывают 1% раствором сульфида натрия или аммония; в фильтрат переходят тиосоли сурьмы, мышьяка и др.

Аналогичный результат достигается сплавлением навески с содой и серой (стр. 512).

Фильтрат, содержащий сурьму и мышьяк в виде тиосолей, подкисляют серной или соляной кислотой, выпавший осадок отфильтровывают, вместе с фильтром помещают в колбу с серной кислотой и выпаривают до выделения паров серной кислоты и обесцвечивания раствора. Еще лучше осадок сульфидов мышьяка и сурьмы растворить в аммиаке, содержащем перекись водорода, и удалить избыток перекиси водорода кипячением.¹

К полученному раствору, содержащему мышьяк и сурьму, прибавляют двукратное количество концентрированной соляной кислоты и осаждают мышьяк сероводородом. Осадок отфильтровывают, промывают и испытывают фильтрат сероводородом на полноту выделения мышьяка; далее разбавляют раствор водой до концентрации соляной кислоты 1:4 и осаждают сурьму сероводородом при нагревании для получения плотного кристаллического осадка черного цвета. После этого добавляют воду и проверяют полноту осаждения сурьмы пропусканием сероводорода.

Если присутствует олово и необходимо определить его из этой же навески, при осаждении сурьмы сероводородом добавляют 2—3 г шавелевой кислоты. В этих условиях олово не осаждается сероводородом.

¹ В случае отсутствия мышьяка раствор, полученный после выпаривания с серной кислотой сразу разбавляют, добавляют соляную кислоту и титруют сурьму перманганатом или броматом.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ

Пиридино-иодидный метод

Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет и растворимого в воде комплексного соединения иодида сурьмы с пиридином $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+[\text{Sb}^{III}\text{I}_4]^-$.

Полное развитие и устойчивость окраски зависят от концентрации серной кислоты и иодида калия. При разбавлении водой сурьма гидролизуеться и окраска исчезает.

Руду можно разложить кислотами или сплавлением с содой и серой; при высоком содержании кремнезема можно применить разложение смесью плавиковой и серной кислот.

Ход анализа. Ход анализа предусматривает подготовку раствора, выделение сурьмы и последующее колориметрическое ее определение.

Подготовка раствора. Подготовку раствора при разложении руды сплавлением с содой и серой производят следующим образом. Навеску тонкорастертой руды 0,3—1 г сплавляют с 5—6-кратным количеством смеси соды и серы (стр. 512). По охлаждении сплав выщелачивают горячей водой, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его раствором сульфида аммония. Фильтрат собирают в колбу, подкисляют серной кислотой (1:1), прибавляют еще 10—15 мл конц. H_2SO_4 , 1—2 мл конц. HNO_3 и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлажденную массу растворяют в 80 мл воды, выпавшую серу отфильтровывают через маленький фильтр, промывают 2—3 раза небольшим количеством разбавленной серной кислоты (1:4) и определяют сурьму колориметрическим методом. Если мышьяка много, его выделяют, как указано ниже.

При кислотном разложении пробы навеску руды 0,3—5 г разлагают азотной и серной кислотами и выпаривают до появления паров серной кислоты; если остаются неразложившиеся частицы, добавляют 2—3 г Na_2SO_4 или K_2SO_4 и сильно нагревают, прикрыв колбу коронкой. Остывающую массу распределяют тонким слоем по стенкам колбы. По охлаждении приливают 50—60 мл разбавленной HCl (1:10), нагревают до полного растворения солей, охлаждают, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его водой, подкисленной соляной кислотой. Если мышьяка много, его осаждают в фильтрате гипофосфитом или сероводородом, предварительно повысив соответственно концентрацию соляной кислоты.

При отсутствии гипофосфита можно, по опыту лаборатории ВСЕГЕИ, осадить основную массу мышьяка магниальной смесью в присутствии винной кислоты (стр. 502). Если же мышьяка мало и его не выделяют, железо и медь следует восстановить гидразином или гипофосфитом, так как при последующем выделении сурьмы на медной фольге она не осаждается до тех пор, пока все железо не будет восстановлено.

Выделение сурьмы. После отделения мышьяка фильтрат разбавляют водой до концентрации соляной кислоты приблизительно 1:2 и опускают в него на стеклянном крючке спираль из медной фольги размером 20×2 см, предварительно промытую азотной кислотой, а затем водой. Раствор со спиралью нагревают в течение 1,5—2 час. при температуре 80—90°. По мере упаривания раствора доливают его горячей водой до первоначального объема. Сурьма (вместе с висмутом и мышьяком) выделяется на спирали в виде темнофиолетового налета. Спираль извлекают стеклянным крючком и быстро промывают, погружая ее сначала в стакан с теплой соляной кислотой (1:20), а затем последовательно в два стакана с водой. Эту промывку надо вести быстро — иначе часть сурьмы может перейти в раствор вследствие окисления кислородом воздуха.

После этого спираль помещают в стакан, диаметр которого лишь немного больше диаметра спирали, заливают водой, осторожно прибавляют около 1 г Na_2O_2 и кипятят в течение 10—15 мин. для растворения сурьмы. При этом спираль покрывается окисью меди. Далее спираль извлекают и обмывают небольшим количеством воды. Для проверки полноты растворения сурьмы погружают спираль в соляную кислоту (1:1). Темные пятна на спирали указывают на неполноту растворения сурьмы; в этом случае повторяют обработку перекисью натрия.

Перекись натрия можно заменить едким натром (3% раствор) с добавкой 0,5—1 мл пергидроля. Щелочный раствор, содержащий ису сурьму и некоторое количество меди (а если присутствует висмут, то и висмута), насыщают сероводородом или прибавляют несколько миллилитров 3% раствора Na_2S . Затем нагревают раствор на водяной бане до коагуляции осадка, фильтруют и промывают 2—3 раза подкисленным раствором сульфата аммония или натрия.

К фильтрату прибавляют 5—6 мл H_2SO_4 (1:1) и 0,5 мл HNO_3 и выпаривают до появления паров серной кислоты. Если раствор остается темным, добавляют еще несколько (5—6) капель азотной кислоты и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты. По охлаждении приливают 15—20 мл воды. Если выделится сера, ее отфильтровывают через очень маленький фильтр, промывают серной кислотой (1:4) и определяют сурьму колориметрическим методом.

Колориметрирование. В растворе, полученном одним из указанных выше способов, определяют сурьму колориметрическим методом. Для этого в трубки (цилиндры или пробирки) вводят реактивы в следующем порядке, перемешивая раствор после прибавления каждого из них: 10 мл 1% раствора гуммиарабика или 10 мл 0,2% раствора желатины; 5 мл 20% раствора иодида калия; 1 мл 10% водного раствора пиридина; 2—3 капли насыщенного раствора сернистой кислоты; 60 мл серной кислоты (1:3); 20 мл испытуемого раствора.

При добавлении испытуемого раствора смесь окрашивается в желтый цвет. Чтобы проверить, не вызвана ли желтая окраска

выделившимся иодом, к раствору добавляют 1—2 капли H_2SO_3 ; в присутствии иода окраска исчезает.

Для сравнения окрасок готовят шкалу эталонных растворов с тем же количеством реактивов, прибавляемых в том же порядке. Эталонные растворы также необходимо пробовать на присутствие свободного иода прибавлением 1—2 капель раствора H_2SO_3 .

При колориметрическом определении сурьмы необходимо соблюдать указанную концентрацию иодида калия. При добавлении более слабого раствора, как это рекомендует Ю. Ю. Лурье [9, стр. 259], гораздо резче проявляется изменение кислотности и окраска растворов оказывается менее устойчивой.

Приготовление стандартного раствора

0,1 г тонкорастертой металлической сурьмы растворяют при сильном нагревании в 15—20 мл конц. H_2SO_4 . Охлажденный раствор разбавляют серной кислотой (2:5), переносят в литровую колбу и доливают водой до метки. 1 мл этого раствора содержит 0,0001 г Sb.

Определение сурьмы с применением метилового фиолетового

Анион SbCl_6^- в солянокислом растворе образует с метиловым фиолетовым или кристаллическим фиолетовым соединение, интенсивно окрашенное в фиолетовый или синий цвет; сам краситель в этих условиях не дает фиолетовой окраски. Окрашенное соединение сурьмы легко извлекается толуолом или бензолом. В этих условиях сходную реакцию дает только таллий.

Реакция эта была предложена В. И. Кузнецовым.¹ На ее основе Ю. Ю. Лурье и Н. А. Филипповой разработан метод количественного определения сурьмы в рудах и других материалах.²

Реакцию с метиловым фиолетовым дает только анион SbCl_6^- ; другие формы пятивалентной сурьмы этой реакции не дают. Окисление до SbCl_6^- производится пиритом натрия в среде примерно 6 н. HCl . Избыток окислителя разрушают мочевиной или гидроксиламин. Количественное извлечение окрашенного соединения толуолом достигается при концентрации соляной кислоты 1:8.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—1 г разлагают при нагревании 10—15 мл HNO_3 или царской водки, затем прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают, прибавляют 5—10 мл воды и повторяют выпаривание до появления паров. К остатку по охлаждению приливают 20 мл HCl (1:1) и нагревают до растворения солей; нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают соляной кислотой (1:1).³

¹ В. И. Кузнецов, Ж. анал. хим., II, № 3, 179 (1947).

² Ю. Ю. Лурье, Н. А. Филиппова, Зав. лаб., № 1, 30 (1952); № 7, 771 (1953).

³ Если руда плохо разлагается кислотами, остаток сплавляют с пиросульфатом калия, сплав выщелачивают соляной кислотой (1:1) и отфильтровывают остаток; фильтрат присоединяют к основному.

Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу емкостью 50—100 мл, доливают до метки той же кислотой и перемешивают.

Для колориметрического определения отбирают аликвотную часть раствора (5—10 мл) и приливают по каплям 20% раствор SnCl_2 до обесцвечивания; затем прибавляют 1—2 мл 5% раствора NaNO_2 для окисления сурьмы. Через несколько минут раствор разбавляют равным объемом воды, прибавляют 1 мл насыщенного раствора мочевины и перемешивают. Далее переносят раствор в делительную воронку и разбавляют водой до 50—100 мл.¹ К раствору прибавляют 1 мл 0,2% раствора метилового фиолетового, взбалтывают и прибавляют 10—15 мл толуола. Толуол при этом окрашивается в синий цвет. Окрашенное соединение сурьмы экстрагируют толуолом (отдельными порциями) до тех пор, пока раствор толуола не станет бесцветным.

Полученные вытяжки объединяют, разбавляют чистым толуолом до определенного объема и измеряют светопоглощение в фотоколориметре с зеленым светофильтром. По градуировочной кривой находят содержание сурьмы.

Определение можно заканчивать также путем сравнения со шкалой эталонных растворов, приготовленных в тот же день. В объеме 30 мл (при толщине слоя 1 см) шкалу окрашенных растворов следует составлять для содержания сурьмы от 0,005 до 0,050 мг. В колориметрические пробирки отмеривают различные количества стандартного раствора сурьмы, прибавляют по 1 мл раствора хлорного железа и далее производят те же операции восстановления, окисления и экстрагирования сурьмы толуолом, как при анализе пробы.

Реактивы

1. Метилловый фиолетовый или кристаллический фиолетовый — 0,2% водный раствор. Следует применять препарат, выпускаемый в качестве pH индикатора, так как продажные препараты метилового фиолетового часто бывают недостаточно очищены.

2. Хлорное железо — 2,5% водный раствор, подкисленный соляной кислотой.

3. Водный раствор нитрита натрия — 10%.

4. Насыщенный водный раствор мочевины. 50 г мочевины растворяют в 50 мл горячей воды.

5. Толуол. Получается перегонкой продажного препарата, причем отбирается фракция с температурой кипения 111—112°.

6. Запасный стандартный раствор сурьмы (А). 0,1 г металлической сурьмы (тонкорастертой) растворяют в 20 мл конц. H_2SO_4 . К раствору приливают 50 мл HCl (1:9) нагревают до растворения солей, по охлаждению переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки соляной кислотой (1:9). 1 мл раствора А содержит 0,1 мг Sb.

7. Стандартный разбавленный раствор сурьмы (Б). 50 мл раствора А разбавляют до 100 мл соляной кислотой (1:9). 1 мл раствора Б содержит 0,05 мг Sb.

ЛИТЕРАТУРА

См. раздел «Мышьак и его руды», стр. 510.

¹ Раствор разбавляют с таким расчетом, чтобы концентрация соляной кислоты составляла примерно 1:9.

ВИСМУТ И ЕГО РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Висмутовый блеск Bi_2S_3 (висмутин) является наиболее распространенным минералом висмута; реже встречается самородный висмут. Висмут не образует значительных природных концентраций и месторождения его не имеют самостоятельного значения. Минералы висмута сопровождаются другими сульфидами и встречаются как примесь в сульфидных рудах некоторых металлов. Характерны ассоциации висмута с минералами олова, вольфрама и мышьяка.

Наиболее важным висмутовым минералом зоны окисления является *базовисмутит* — основной карбонат состава $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; иногда он встречается вместе с *бисмитом* $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ РУД, СОДЕРЖАЩИХ ВИСМУТ

Все висмутовые руды хорошо разлагаются азотной кислотой или царской водкой, но при разбавлении растворов водой соли висмута легко гидролизуются. При выпаривании растворов и последующем разбавлении водой висмут легко попадает в осадок в виде основных солей. Поэтому при разложении висмутовых руд отделение от нерастворимого остатка и промывание должны производиться в сильно кислых растворах.

В присутствии свинца не следует выпаривать раствор с серной кислотой, так как висмут частично останется в нерастворимом остатке вместе с сульфатом свинца [7]. Ход разложения кислотами описан на стр. 523.

Анализ висмутовых руд, содержащих олово, сурьму, мышьяк, вольфрам и молибден, лучше начинать с отделения этих элементов. Это может быть достигнуто сплавлением навески со смесью соды и серы или с перекисью натрия.

При сплавлении с содой и серой в водную вытяжку сплава переходят мышьяк, сурьма, олово, молибден в виде тиосолей и вольфрам в виде вольфрамата натрия; сульфид висмута и сульфиды металлов III и IV аналитических групп остаются в нерастворимом остатке. Выполнение сплавления см. стр. 525.

Сплавление со смесью перекиси натрия и соды проводится в железных тиглях. В водную вытяжку сплава переходят олово, мышьяк,

сурьма, молибден, вольфрам в виде солей соответствующих кислот. Водную вытяжку отфильтровывают, остаток растворяют в соляной кислоте и после удаления кремневой кислоты выпариванием выделяют висмут одним из методов, указанных ниже.

III. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

Выделение висмута сероводородом применяется как групповое отделение от железа и других элементов III аналитической группы, а также для отделения висмута от хлоридов и сульфатов, когда наличие их в растворе недопустимо.

При отделении сульфида висмута от сульфидов мышьяка, сурьмы, олова и молибдена следует иметь в виду, что сульфид висмута несколько растворим в сульфидах и дисульфидах натрия и аммония [5, 6].

Висмут можно также выделить из слабоаммиачного раствора сероводородом или сульфидом аммония в присутствии винной кислоты и цианида калия. В присутствии железа добавляют сульфит натрия для восстановления трехвалентного железа.

При высоком содержании меди осадок сульфидов, полученный при осаждении сероводородом, лучше всего обработать раствором цианида калия для отделения висмута от меди; при отсутствии цианида калия отделение висмута от меди может быть достигнуто обработкой карбонатом аммония. Осадок сульфидов необходимо пересадить, так как он удерживает некоторое количество меди.

В присутствии свинца висмут выделяют в виде бромокиси.

Малые количества висмута выделяют из растворов аммиаком и карбонатом аммония в виде основного карбоната висмута вместе с гидроксидом железа.

При малом содержании меди (не более 2%) небольшие количества висмута лучше выделять методом внутреннего электролиза; в присутствии больших количеств меди этот метод неприменим.

1. ВЫДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА СЕРОВОДОРОДОМ

Ход анализа. Плавеску тонкорастертой руды 0,5—2 г помещают в стакан емкостью 100—250 мл, смачивают водой и прибавляют 10—15 мл конц. HCl. После прекращения бурной реакции прибавляют 5 мл конц. HNO₃ и оставляют стакан на теплой плитке до полного разложения руды. Затем раствор выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 5 мл конц. HCl и вновь выпаривают досуха; эту операцию повторяют 2—3 раза. Остаток смачивают 2—3 мл HCl (1:1), разбавляют горячей соляной кислотой (1:5), нагревают до растворения солей, фильтруют и промывают водой, подкисленной соляной кислотой.

В горячем солянокислом растворе, при концентрации соляной кислоты 5:100, осаждают висмут сероводородом вместе с остальными

металлами сероводородной группы. Осадок сульфидов фильтруют, промывают 3% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, подкисленным соляной кислотой и насыщенным сероводородом. Промытый осадок смывают с фильтра струей воды обратно в стакан, в котором производилось осаждение. Если в анализируемой пробе присутствуют сурьма и мышьяк, осадок обрабатывают при нагревании раствором сульфида аммония или гидросульфида натрия. Далее осадок отфильтровывают и промывают водой, содержащей немного сульфида аммония или гидросульфида натрия.

Следует обратить внимание на цвет раствора тиосолей. Если фильтрат от сульфидного осадка окрашен в зеленоватый или коричневатый цвет, это указывает на частичный переход в раствор (в виде коллоида) меди или висмута. Раствор в этом случае оставляют постоять на водяной бане; при этом полезно прибавить несколько капель перекиси водорода. Раствор постепенно светлеет и выделяется небольшой осадок сульфидов.

Такая же обработка применяется при растворении осадка сульфидов после сплавления со смесью соды и серы.

В случае содержания меди в анализируемой пробе осадок сульфидов смывают с фильтра обратно в стакан и обрабатывают при нагревании раствором цианида калия (от 2 до 4 г KCN в зависимости от количества меди). Раствор разбавляют водой, дают отстояться, фильтруют через тот же фильтр и промывают горячей водой с небольшим количеством цианида калия. В осадке остаются сульфиды висмута, свинца и кадмия; другие сульфиды переходят в раствор. При отсутствии цианида калия осадок сульфидов растворяют в азотной кислоте и отделяют висмут от меди карбонатом аммония.

Если содержание висмута мало, осадок сульфидов висмута, свинца и кадмия растворяют в горячей соляной кислоте.¹ Небольшие количества свинца не мешают колориметрическому определению висмута. Если содержание свинца велико, он частично выпадает в осадок из холодного солянокислого раствора в виде хлорида. Осадок отфильтровывают, а в растворе определяют висмут колориметрическим методом.

Если содержание висмута велико, осадок сульфидов висмута, свинца и кадмия растворяют в азотной кислоте и отделяют висмут от свинца в виде бромокси висмута. При больших количествах свинца необходимо переосаждение осадка оксидом брома.

2. ВЫДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ВИДЕ БРОМОКИСИ

Выделение висмута в виде бромокси применяется при большом содержании свинца.

¹ В присутствии меди растворяют осадок в азотной кислоте и далее переводят раствор в солянокислый.

Метод основан на осаждении висмута бромат-бромидом калия в форме бромокиси BiOBr . Предварительно висмут выделяют из раствора в виде сульфида. Наиболее полно проходит выделение висмута сульфидом аммония в присутствии винной кислоты и цианида калия. При этом достигается отделение висмута от меди, железа и цинка, комплексные цианиды которых не осаждаются сульфидом аммония. Недостатком этого метода является необходимость применения сильного яда — цианида. Поэтому чаще применяют осаждение висмута сероводородом из кислого раствора.

Полученный тем или иным способом осадок сульфидов растворяют в азотной кислоте и из азотнокислого раствора выделяют висмут в виде бромокиси. Бромид-бромат калия, взаимодействуя со свободной кислотой, уменьшает кислотность раствора, благодаря чему соль висмута гидролизуеться и выделяется труднорастворимая бромокись висмута.

Метод выделения висмута в виде оксидобромидов дает возможность надежно отделить висмут от свинца и определить его весовым способом.

Подготовка раствора. При кислотном разложении навески и выделении висмута сульфидом аммония в присутствии цианида калия подготовку раствора ведут следующим образом.

Навеску тонкорастертой руды 0,5—2 г обрабатывают азотной и соляной кислотами при кипячении. После полного разложения руды выпаривают раствор до небольшого объема или до состояния сиропа. Прибавляют 20—30 мл HCl или HNO_3 (1 : 9) и кипятят до растворения основных солей. Не отфильтровывая нерастворимого остатка, прибавляют 2 г винной или лимонной кислоты или их солей. Раствор нейтрализуют едкой щелочью до щелочной реакции по фенолфталеину. К слабощелочному раствору прибавляют 10—20 мл 10% раствора Na_2SO_3 , 30 мл 30% раствора KCN и 10—15 мл 5% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Раствор нагревают и оставляют на теплой плитке на некоторое время для полного отстаивания осадка. Осадок сульфидов висмута, свинца, марганца, кадмия отфильтровывают и промывают водой, содержащей сульфид аммония и цианид калия. Затем этот осадок смывают с фильтра обратно в стакан, в котором производилось осаждение сульфидов, и растворяют в 5—10 мл HNO_3 . Раствор фильтруют через тот же фильтр и промывают его горячей азотной кислотой (1 : 10). При больших количествах мышьяка и сурьмы повторяют осаждение, начиная с прибавления винной кислоты.

При кислотном разложении навески и выделении висмута сероводородом остаток после разложения руды кипятят с соляной кислотой (1 : 5) до растворения основных солей, затем осаждают висмут сероводородом и отделяют его от мышьяка и сурьмы (стр. 523).

При высоком содержании мышьяка и сурьмы лучше разлагать навеску сплавлением со смесью соды и серы. Навеску руды 0,5—2 г сплавляют в фарфоровом тигле с 4—6-кратным количеством смеси

соды и серы (стр. 512) По окончании сплавления тигель охлаждают и выщелачивают сплав горячим 3—4% раствором KCN. Далее фильтруют, промывают осадок разбавленным раствором соды с цианидом калия, смывают осадок обратно в стакан, растворяют в азотной кислоте и промывают фильтр горячим раствором азотной кислоты (1:10).

При отсутствии цианида калия сплав выщелачивают горячей водой (стр. 513).

Выделение висмута. Осадок сульфидов, содержащий сульфид висмута растворяют и после отделения мышьяка и сурьмы выделяют бромокись висмута. Осаждение лучше вести из азотнокислых растворов в отсутствие хлоридов и аммонийных солей. Аммонийные соли замедляют осаждение, требуют более длительного кипячения и возможно большего разбавления. В присутствии хлоридов приходится прибавлять большее количество бромид-бромата калия и производить пересаживание осадков бромокиси.

Азотнокислый раствор висмута, свинца и кадмия, полученный растворением осадка сульфидов, нейтрализуют раствором соды почти до нейтральной реакции. Разбавляют раствор водой до 200—300 мл, прибавляют 2—3 г KBr и 1 г KBrO₃ и нагревают до кипения. Если появившаяся муть не исчезает при кипячении, добавляют по каплям азотную кислоту до растворения муты.

К кипящему раствору по каплям прибавляют 10% раствор бромида калия до появления муты и коричневой окраски. Стакан с раствором накрывают часовым стеклом и кипятят, пока раствор не станет прозрачно-желтым; прибавляют еще бромид калия и продолжают так до тех пор, пока не перестанет выделяться осадок при дальнейшем прибавлении как бромида так и бромата калия. Затем раствор кипятят до удаления всего брома. Осадку дают осесть и фильтруют горячий раствор. Осадок бромокиси висмута промывают горячей водой.

В случае присутствия больших количеств свинца, осадок бромокиси висмута растворяют в азотной кислоте и повторяют осаждение бромидом и броматом калия, как указано выше. При этом необходимо добиваться чтобы раствор все время содержал избыток бромида калия по сравнению с броматом.

3. ВЫДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА КАРБОНАТОМ АММОНИЯ

Метод основан на малой растворимости основного карбоната висмута; мешающее влияние меди при этом устраняется переводом ее в растворимый аммиакат.

Выделение висмута карбонатом аммония можно производить в отсутствие свинца (или при небольшом его количестве) и при любом содержании меди.

Ход анализа. Осадок сульфидов висмута и меди, полученный при осаждении сероводородом или сульфидами щелочных металлов, растворяют в азотной кислоте. Раствор не полностью нейтрали-

зуют аммиаком, прибавляют к слабокислому раствору насыщенный раствор карбоната аммония и кипятят почти до полного исчезновения запаха аммиака. Осадок отфильтровывают, промывают нитратом аммония, растворяют в азотной кислоте и переосаждают аммиаком и карбонатом аммония. Раствор вновь кипятят (до исчезновения запаха аммиака) для разложения карбоната аммония, так как в его избытке основной карбонат висмута частично растворяется. Осадок отфильтровывают, промывают и определяют висмут одним из описанных ниже методов.

4. ВЫДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА СОВМЕСТНО С ГИДРООКИСЬЮ ЖЕЛЕЗА

Малые количества висмута можно выделить совместным осаждением с гидроокисями железа или алюминия без предварительного осаждения сеповодородом. Метод этот применяется для отделения висмута от меди.

Ниже описывается ход выделения висмута из руд, не содержащих олова, вольфрама, молибдена и больших количеств свинца.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—2 г разлагают царской водкой и выпаривают раствор почти досуха. Сухой остаток смачивают 5—10 мл HCl (1 : 1) и выпаривают досуха, повторяя эту операцию дважды. Остаток смачивают 5 мл HCl , прибавляют горячей воды и кипятят до растворения солей. Отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его соляной кислотой (1 : 10).

Солянокислый фильтрат нагревают до кипения и прибавляют аммиак до начала выпадения гидроокисей, а затем избыток его (5—7 мл) и 2—3 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Раствор оставляют стоять на теплой плитке для коагуляции¹. Если присутствует медь, она перейдет в раствор в виде аммиачного комплекса, а висмут вместе с гидроокисями окажется в осадке. В случае высокого содержания меди осадок гидроокисей следует переосадить. Осадок промывают 2—3 раза 1% раствором NH_4Cl с несколькими каплями аммиака, растворяют и определяют висмут колориметрически или методом внутреннего электролиза.

5. ВЫДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

[34, 3, 4]

Метод основан на электролитическом выделении висмута на катоде вместе с медью в слабобуксуснокислой, слабоазотнокислой или слабосернокислой среде. Мышьяк и сурьма при этом не осаждаются, так как они находятся в растворе в виде аннонов. Трехвалентное железо мешает выделению висмута — поэтому его необходимо восстановить до двухвалентного.

Выделяемые на катоде металлы растворяют в азотной кислоте. При малом содержании висмута прибавляют алюминиевые квасцы в качестве коллектора и осаждают висмут, вместе с гидроокисью алюминия, аммиаком с карбонатом аммония.

¹ Если в пробе очень мало железа, добавляют раствор хлорного железа.

Метод внутреннего электролиза без защитной пленки на аноде пригоден для количеств висмута не более 2 мг в присутствии небольших количеств меди (не более 15—18 мг в навеске).

При более высоком содержании висмута и меди выделение их происходит не только на катоде, но и на аноде вследствие цементации. Для устранения явлений цементации применяют полупроницаемую диафрагму из коллодия или пергамента вокруг анода (стр. 531).

Ход анализа. Навеску тонкорастертой руды 0,3—2 г растворяют в 10—15 мл конц. HNO_3 и HCl . Выпаривают раствор досуха, сухой остаток растворяют в азотной кислоте (1:1) и нагревают до растворения солей. Разбавляют раствор подкисленной водой, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его горячей азотной кислотой (1:10). Азотнокислый раствор нейтрализуют аммиаком до появления мути, после чего прибавляют 5—10 мл 80% CH_3COOH . Объем раствора доводят водой до 200 мл, нагревают до 70—80°, опускают в него соединенные электроды и оставляют в течение 50 мин. на теплой плитке. Не следует нагревать слишком сильно, так как перегревание может привести к гидролизу основных солей железа. По истечении указанного времени электроды вынимают из раствора и, не развешивая, опускают в стакан с водой, подкисленной уксусной кислотой.

Металлы, выделившиеся на катоде, растворяют в азотной кислоте и осаждают висмут в присутствии алюминиевых квасцов аммиаком и карбонатом аммония. Полученный осадок растворяют в соляной кислоте и определяют висмут колориметрическим методом.

IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

Как уже указывалось, руды с высоким содержанием висмута встречаются редко. При малых содержаниях висмута лучше всего пользоваться колориметрическим методом, позволяющим определять десятые и тысячные доли процента висмута.

Метод определения висмута внутренним электролизом применяют обычно для единичных анализов вследствие громоздкости аппаратуры. Метод точен и позволяет определять содержание висмута до нескольких процентов.

Методы определения висмута в виде окиси, фосфата и бром-окиси применяются при анализе минералов и богатых руд и непригодны для малых количеств висмута.

1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА

Колориметрическое определение висмута основано на том, что висмут в кислой среде осаждается иодидом калия, образуя осадок черного цвета состава BiI_3 . В избытке иодида калия этот осадок

растворяется с образованием комплексного соединения $K[BiI_4]$, окрашивающего раствор в желтый цвет.

Комплексное соединение висмута устойчиво в растворе при определенной концентрации иодида и кислоты, но легко разрушается при разбавлении водой. Колориметрировать окрашенный раствор можно как в солянокислой, так и в сернокислой среде.

Колориметрическому определению висмута мешают окислители, в том числе трехвалентное железо и двухвалентная медь, выделяющие иод из иодида калия, вследствие чего усиливается желтая окраска раствора. Вредное влияние окислителей устраняется добавлением восстановителя: сульфита натрия, гипохлорита натрия, тиомочевины или хлорида олова. Восстановитель следует прибавлять осторожно, небольшими порциями.

Избыток сульфита, а также хлорида олова вреден, так как они вызывают окраску раствора.

В присутствии сурьмы рекомендуется вести колориметрическое определение в солянокислой среде, так как в этих условиях сурьма не образует окрашенного комплекса с иодидом калия. Ю. Ю. Лурье и Л. Б. Гинзбург [4] рекомендуют для подавления окраски иодсурьмяного комплекса вводить винную кислоту или фторид натрия.

По данным тех же авторов железо в количестве до 40 мг/л не мешает определению висмута. Небольшие количества свинца также не мешают определению; если образуется желтый осадок иодида свинца, его можно отфильтровать непосредственно перед колориметрированием.

Ход анализа. Навеску тонкорастертой руды 0,5—2 г разлагают царской водкой, выпаривают при слабом нагревании почти досуха, затем дважды выпаривают с 5—10 мл конц. HCl до получения влажной массы солей. Остаток смачивают 5 мл HCl (1:1), прибавляют 30—40 мл горячей воды и кипятят несколько минут. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей соляной кислотой (1:10).

При анализе руд, содержащих молибден, вольфрам и олово, лучше отделить эти элементы, для чего навеску руды сплавляют в железном тигле со смесью перекиси натрия и соды и по охлаждении выщелачивают горячей водой. Осадок на фильтре растворяют в соляной кислоте.

Из солянокислого раствора выделяют висмут одним из указанных выше методов. При выделении висмута сероводородом или сульфидом натрия осадок содержит, кроме сульфида висмута, сульфиды кадмия и свинца. Если содержание свинца невелико, свинец и кадмий не мешают колориметрическому определению висмута. Если содержание свинца велико, висмут выделяют в виде бром-окиси. При выделении висмута внутренним электролизом осадок, содержащий медь, растворяют в азотной кислоте и из раствора выделяют висмут аммиаком и карбонатом аммония в присутствии алюминиевых квасцов (при малом содержании висмута);

гидроокись алюминия является коллектором для небольшого осадка висмута.

Выделенный каким-либо методом осадок, содержащий висмут, растворяют в 20—30 мл HCl (1 : 10) и переносят в цилиндр или трубку для колориметрирования емкостью 50—100 мл. При большом содержании висмута раствор переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл, разбавляют до метки соляной кислотой (1 : 10) и перемешивают. Далее отбирают аликвотную часть раствора, прибавляют к ней 3—5 капель свежеприготовленного раствора Na_2SO_3 или SnCl_2 ,¹ 3—5 мл 30% раствора KJ и разбавляют до метки соляной кислотой (1 : 10).

В случае присутствия значительного количества железа (при выделении висмута совместно с гидроокисью железа) приходится прибавлять больше иодида калия (2—3 г), а затем двухлористого олова (1 мл) для восстановления выделившегося иода.

После прибавления каждого реактива растворы — исследуемый и стандартный — тщательно перемешивают. Оба раствора испытывают на присутствие свободного иода, для чего каплю раствора смешивают с каплей крахмала. В случае положительной реакции прибавляют еще несколько капель сульфита натрия или двухлористого олова и вновь повторяют пробу на иод.

Можно прибавлять раствор крахмала прямо к растворам как пробы, так и стандарта. Если растворы окрасятся в синий цвет от свободного иода, прибавляют по несколько капель сульфита натрия или двухлористого олова до удаления окраски. Далее колориметрируют, сравнивая окраску со шкалой стандартных растворов.

В объеме 100 мл можно определить колориметрированием от 0,05 до 0,4 мг Bi .

Колориметрирование производят при дневном освещении или при электрической лампе дневного света.

Приготовление стандартного раствора висмута

0,1000 г х. ч. металлического висмута или 0,111 г слабопрокаленной чистой трехокси висмута Bi_2O_3 растворяют в 10—15 мл HNO_3 (1 : 1). Раствор выпаривают с 10 мл H_2SO_4 до выделения паров серной кислоты. По охлаждению разбавляют соляной кислотой (1 : 9) до 1 л.

1 мл раствора содержит 0,0001 г Bi .

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ВИДЕ ОКСИ

Отфильтрованный и промытый осадок основного карбоната висмута растворяют в азотной кислоте, собирая раствор во взвешенный фарфоровый тигель. Раствор выпаривают досуха, остаток прокалывают и взвешивают.

При прокаливании осадка не следует повышать температуру до начала плавления окиси висмута, так как этим затрудняется

¹ 3% SnCl_2 в растворе соляной кислоты (1 : 10).

последующая проверка чистоты образующейся окиси. Последняя должна полностью растворяться в азотной кислоте (отсутствие SiO_2 и SnO_2); после прибавления серной кислоты (1 : 2) в течение 12 час. не должен выпадать осадок сульфата свинца.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ВИДЕ БРОМОКИСИ

Осадок, полученный после переосаждения бромид-броматом калия, фильтруют через пористый стеклянный тигель, промывают горячей водой, сушат при $110-120^\circ$ до постоянного веса и взвешивают в виде бромокиси висмута BiOBr , содержащей 68,54% Bi

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ВИДЕ ФОСФАТА

При определении висмута в виде фосфата руду разлагают и выделяют висмут, как указано выше (стр. 526). Осадок, полученный от первого осаждения карбонатом аммония, растворяют в азотной кислоте. К раствору объемом не более 100 мл осторожно прибавляют концентрированный аммиак до появления мути и 2 мл конц. HNO_3 . Прозрачный раствор нагревают до кипения и осаждают фосфат висмута из кипящего раствора 10% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, который приливают вначале очень медленно (по каплям) при помешивании для получения крупнокристаллического осадка. Необходимо значительный избыток осадителя: 20 мл на 0,05 г Bi и 60 мл на 0,5 г Bi.

После осаждения разбавляют раствор водой до 400 мл, дают осадку осесть, фильтруют и промывают 3% раствором NH_4NO_3 , подкисленным несколькими каплями азотной кислоты. Промытый осадок высушивают, отделяют от фильтра, который сжигают отдельно и прокаливают в фарфоровом тигле. Еще лучше фильтровать через тигель с пористым дном. Фосфат висмута испытывают на чистоту: после растворения в азотной кислоте не должен оставаться осадок двуокиси кремния и двуокиси олова.

Этот метод даст точные результаты, но непригоден для малых количеств висмута.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Метод основан на электролитическом выделении висмута на катоде в слабосоляной среде. Определение висмута производят весовым методом — по приресту катода.

В. Ф. Ескевич [3] рекомендует осаждать висмут внутренним электролизом в приборе конструкции ГИРЕДМЕТА. Этот прибор отличается от обычного тем, что между катодом и анодом поставлена полупроницаемая диафрагма. Благодаря диафрагме отсутствуют явления цементации, вследствие чего оказывается возможным определять значительно большие количества висмута (до 75 мг).

Установка для определения висмута методом внутреннего электролиза (см. рисунок, стр. 532) состоит из платинового сетчатого катода 7, двух железных анодов 3 и мешалки 1. Прибор смонтирован на деревянной крышке и помещается в стакан с испытуемым раствором.

Электролиз ведется с применением коллоидальной диафрагмы между катодом и анодом. Диафрагма 4 приготавливается следующим образом. Стеклообразную пробирку обертывают фильтровальной бумагой так, чтобы образовался мешочек, открытый с одной стороны. Мешочек пропитывают 3—4 раза коллодием, а затем каждый раз слоем коллодия слегка просушить. Еще не вполне высохший мешочек снимают с пробирки, одевают на отрезок пробирки 2, открытый с обоих

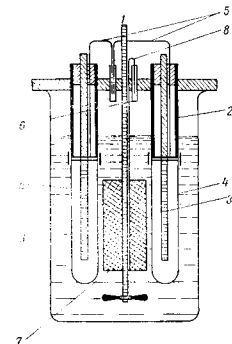
концов, и закрепляют резиновым кольцом. Для проверки герметичности наливают воду.

Аноды 3 изготовляют из отожженной железной проволоки, помещают в диафрагму 4 и укрепляют на резиновой пробке. Концы анодов 5 выводят через пробку наружу и помещают в ртутный контакт 6, который представляет собой отрезок запаянной стеклянной трубки с ртутью. Другой ртутный контакт служит для помещения в него вывода платинового катода 8.

В начале электролиза сила тока составляет 300—400 мА, а затем падает до нескольких мА/дм².

Продолжительность электролиза 40—50 мин.

Ход анализа. Навеску тонко-растертой руды 0,5—2 г, с общим содержанием висмута не более 70—75 мг, растворяют в стакане 15—20 мл конц. HNO_3 . После прекращения бурной реакции приливают 10—15 мл конц. HCl и кипятят до полного разложения руды. Далее разбавляют подкисленной горячей водой, кипятят до растворения солей и, не отфильтровывая нерастворимого остатка, добавляют аммиак (до полного осаждения железа) и 2 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Нагревают и кипятят в течение примерно 15 мин. Осадок полудиоксида окислов и основного



Установка для определения висмута методом внутреннего электролиза:

1 — мешочек; 2 — отрезок пробирки; 3 — аноды; 4 — диафрагма; 5 — выводная часть анода; 6 — ртутный контакт; 7 — катод; 8 — выводная часть катода

ного карбоната висмута отфильтровывают вместе с нерастворимым остатком и промывают 0,5% раствором NH_4Cl , содержащим несколько капель аммиака.

Если в пробе присутствует большое количество меди, осадок с фильтра смывают обратно в стакан, растворяют в соляной кислоте и пересаживают. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр и промывают раствором хлорида аммония, содержащим несколько капель аммиака. Затем осадок снова смывают в стакан, прибавляют серную кислоту (1/2) до полного его растворения и фильтруют в стакан емкостью 500—600 мл. Избыток серной кислоты нейтрализуют аммиаком до мутн., после чего добавляют несколько капель серной кислоты. К слабнокислому раствору прибавляют 2—3 г щелочнокислого натрия (или сегнетовой соли) для получения плотного и блестящего осадка висмута на катоде.

Раствор разбавляют до 400—450 мл, нагревают до 85—95° и опускают в него соединенные электроды. Через 40—50 мин электролиз окончен. Весь прибор переносят в стакан с дистиллированной водой. Платиновую сетку с осадком

промывают спиртом и эфиром, высушивают на воздухе и взвешивают. По приросту катода определяют процентное содержание висмута.

При малом содержании висмута (не более 2 мг в навеске) электролиз можно вести без защитных пленок (стр. 527).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. Изд. АН СССР, 1953.
- 2 Бусев А. И. Усп. хим., **XXI**, вып. 12, 1502 (1952).
- 3 Ескевич В. Ф. Зав. лаб., **X**, 210 (1941).
- 4 Лурье Ю. Ю., Гинзбург Л. Б. Зав. лаб., **VII**, 11 (1938).
- 5 Остроумов Э. А. Зав. лаб., **IV**, 1016 (1935).
- 6 Остроумов Э. А., Иванов-Эмин Б. Н. Бюллетень ВИМС, № 1, 3 (1945).
- 7 Файнберг С. Ю. Зав. лаб., **VII**, 154 (1938).

РТУТЬ И ЕЕ РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Большие скопления ртути в природе не встречаются. Чаще всего ртуть встречается в виде сульфида — *киновари*, очень редко в виде *самородной*.

Киноварь, связанная своим происхождением с гидротермальными процессами, обычно сопровождается другими сульфидами и сульфосолями — антимонитом, пиритом, арсенопиритом, реальгаром и пр. Вмещающими породами являются кварц, халцедон, карбонаты, флюориты и другие образования, характерные для гидротермальных жил.

В отличие от многих сульфидов киноварь в зонах окисления очень устойчива.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ РУД, СОДЕРЖАЩИХ РТУТЬ

При прокаливании или сплавлении руд, содержащих киноварь, ртуть улетучивается полностью.

При кислотном разложении руд и последующем выпаривании растворов ртуть улетучивается в виде хлорида ртути. Вследствие сильной летучести хлоридов разложение навески царской водкой не может быть произведено без значительных потерь ртути. Поэтому для определения ртути обычно применяют возгонку ее или же разлагают руду серной кислотой, содержащей окислители (перманганат калия или селитру).¹

Для определения сопутствующих элементов ртутные руды разлагают в фарфоровых чашках царской водкой и выпаривают дважды с серной кислотой до появления паров ее; образующаяся при этом двуххлористая ртуть улетучивается полностью и не мешает дальнейшему определению сопутствующих элементов.

В присутствии селена и теллура производят отгонку их совместно с ртутью. При этом ртуть конденсируется на стенках трубки, а селен и теллур в окисленной форме поглощаются в приемнике, где их и определяют (стр. 843).

¹ Киноварь можно также окислить растиранием навески с кристаллическим иодом [3].

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

Существует ряд методов определения больших и малых количеств ртути.

Точным и быстрым методом определения, особенно удобным при массовом анализе руд, является возгонка ртути в трубках Пенфильда с последующим ее растворением в азотной кислоте и определением объемным, весовым, колориметрическим или нефелометрическим способом.

Другим ускоренным методом определения является сернокислотное разложение руды в присутствии окислителей с последующим определением ртути объемным способом. Этот метод применим в отсутствие серебра и хлоридов, дает точные и хорошо воспроизводимые результаты и позволяет одновременно анализировать от 20 до 30 образцов.

Определение ртути можно производить также амальгамационным методом (метод Ешка), основанным на получении амальгамы золота. Этот метод дает хорошие результаты при строгом соблюдении соответствующих условий, но требует специального оборудования (золотых крышек, фарфоровых тиглей определенного размера и формы) и некоторого навыка при проведении анализа.

1. УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ ВОЗГОНКОЙ В ТРУБКАХ ПЕНФИЛЬДА [10]

Возгонка ртути. Навеску тонкорастертой руды 0,3—1 г помещают через капиллярную воронку в нижний шарик трубки Пенфильда длиной 20—25 см, затем таким же образом вводят половинное количество (по отношению к навеске) железных или медных опилок. Содержимое шарика тщательно перемешивают вращением трубки вокруг своей оси так, чтобы ничего не попало в узкую часть трубки. Затем на открытый ее конец надевают (с помощью резиновой трубки) трубочку с оттянутым капилляром (см. рисунок, стр. 536).

Нижнюю часть трубки нагревают сначала на слабом пламени горелки для удаления влаги, затем усиливают пламя. Ртуть, которая в руде обычно находится в форме киновари, выделяется и осаждается почти у места нагрева на более холодных частях трубки. Пламенем горелки зеркало ртути сгоняется на середину трубки (между шариками).

Убедившись в полноте выделения ртути повторным нагреванием шарика с навеской, отплавляют и отбрасывают шарик. В трубку с конденсатом ртути наливают 3—5 мл горячей HNO_3 . Азотнокислый раствор из трубки сливают в колбу, а трубку ополаскивают 3—4 раза водой, которую присоединяют к основному раствору.

Объемное определение. К полученному азотнокислому раствору прибавляют 2—3 мл 10% раствора железо-аммонийных квасцов и, в зависимости от содержания ртути, титруют 0,1 н. или 0,01 н.

раствором KSCN до появления устойчивого бледнорозового окрашивания. Окраска к концу титрования исчезает медленно; поэтому после прибавления титрованного раствора выжидают несколько минут.¹

Весовое определение ртути осаднением солью Рейнке. Соль Рейнке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{CNS})_4 \cdot (\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ — тетрадано-диаммино-хромат аммония — образует с ртутью в кислых азотнокислых растворах (1:3) объемистый осадок розового цвета, который легко фильтруется и промывается.

Ртуть осаждают насыщенным водным раствором соли Рейнке, приливая ее небольшими порциями при помешивании к азотнокислому раствору до появления красного окрашивания. Затем раствор, накрыв стакан часовым стеклом, нагревают до 60—70°, оставляют стоять в течение 30—40 мин. до коагуляции осадка, фильтруют через беззольный фильтр и промывают разбавленной азотной кислотой (1:3). Осадок комплексного хромата ртути сжигают под тягой в фарфоровом тигле, охлаждают и взвешивают образовавшуюся окись хрома. Для пересчета на ртуть вес осадка умножают на 1,319.

Если в испытуемом растворе очень мало ртути и при прибавлении соли Рейнке осадок не коагулируется, а образует легкую опалесцирующую муть, ртуть определяют нефелометрическим методом [9].

Трубки для отгонки ртути и иоронка для взвешивания навески

Весовое определение ртути в виде сульфида. Сероводород осаждает в азотнокислом растворе сульфид ртути. Осадок фильтруют, промывают сульфидом аммония,² затем водой, спиртом и сероуглеродом, после чего высушивают и взвешивают. Для пересчета на металлическую ртуть вес осадка умножают на 0,8622.

Реактивы

1. *Порошок восстановленного железа.* Приготавливают восстановлением окиси железа в токе водорода при 500—600°.

2. *Раствор роданида калия* — 0,1 н. или 0,01 н. Титр раствора роданида калия устанавливают по ртути. Для этого навеску 8,0 г металлической ртути растворяют в колбе Кьельдаля в 10—15 мл HNO_3 (1:1) при слабом нагревании. После растворения ртути добавляют 50—100 мл воды и кипятят до удаления окислов азота. По охлаждении раствор переносят в мерную колбу емкостью

¹ По данным И. Кольтофа и В. Стенгера [16], ошибка титрования уменьшается, если титровать при 15°.

² Промывание сульфидом аммония применяют только при большом содержании мышьяка и сурьмы.

1 мл и разбавляют водой до метки. К 25 мл раствора прибавляют 1—2 мл H_2SO_4 (1:1), чтобы воспрепятствовать гидролизу, и титруют раствором роданида калия в присутствии 2—3 мл индикатора (0,1 н. раствор сульфата окисного железа).

Для руд с содержанием ртути от 0,2 до 3% применяют 0,01 н. раствор $KSCN$. При высоком содержании ртути рекомендуется употреблять 0,1 н. раствор $KSCN$.

3. *Порошок восстановленной меди.* Приготавливают нагреванием окиси меди в струе водорода.

4. *Насыщенный водный раствор соли Рейнке.* Приготовление соли Рейнке описано в руководстве С. Ю. Файнберга [34].

2. УСКОРЕННЫЙ ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

Ускоренный метод количественного определения ртути в рудах и горных породах основан на разложении киновари серной кислотой, содержащей перманганат калия или селитру, с последующим титрованием двувалентной ртути роданидом калия.

Разложение серной кислотой в присутствии перманганата калия. Навеску тонкоизмельченной руды 0,5—5 г помещают в колбу из жаростойкого стекла емкостью 250—500 мл, снабженную обратным воздушным холодильником длиной 30—50 см или прикрытую воронкой, приливают 25—35 мл конц. H_2SO_4 и всыпают 1—2 г тонкорастертого $KMnO_4$. Время от времени встряхивая колбу, достигают полного растворения перманганата калия; после этого колбу нагревают, постепенно повышая температуру до выделения паров серной кислоты, и при этой температуре выдерживают 10—15 мин. По охлаждению в колбу осторожно приливают 100—200 мл воды и добавляют по каплям перекись водорода до восстановления перманганата калия и выделившейся двуокиси марганца. Затем раствор кипятят до растворения основных солей и разрушения избытка перекиси водорода.

К охлажденному сернокислому раствору прибавляют 2—3 мл 10% раствора железо-аммонийных квасцов и титруют 0,1 н. или 0,01 н. раствором $KSCN$.

Перед титрованием следует проверить, не остались ли на дне колбы неразложившиеся крупинки киновари (красного цвета). В случае неполного разложения навески раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, прибавляют новую порцию (0,5—1 г) перманганата калия, нагревают в течение 5—10 мин., а затем продолжают анализ так, как указано выше.

Разложение серной кислотой в присутствии селитры. Навеску тонкорастертой руды 0,5—5 г помещают в колбу из жаростойкого стекла емкостью 250—500 мл, снабженную обратным воздушным холодильником длиной 30—50 см или прикрытую воронкой, приливают 25—35 мл конц. H_2SO_4 и 1—2 г KNO_3 и нагревают до полного растворения киновари.

По охлаждению осторожно приливают 100—200 мл воды и кипятят до растворения основных солей и удаления окислов азота. К холодному раствору прибавляют немного разбавленного раствора

перманганата калия до розового окрашивания. К раствору, окрашенному в розовый цвет, прибавляют раствор сульфата закисного железа до полного обесцвечивания перманганата калия, затем 3 мл 10% раствора железо-аммонийных квасцов и титруют 0,1 н. или 0,01 н. раствором KSCN до появления устойчивого бледно-розового окрашивания от роданида железа.¹

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ВИДЕ АМАЛЬГАМЫ ЗОЛОТА

При нагревании сульфида ртути с железными или медными опилками образуются сульфиды соответствующих металлов, а восстановленная металлическая ртуть возгоняется. Пары ртути, конденсируясь на холодных частях золотой крышки, образуют амальгаму золота. По привесу крышки определяют количество ртути.

Рсакицию проводят в фарфоровом тигле емкостью 50 мл, диаметром 48—50 мм с плоско отшлифованными краями и крышкой из чистого золота, точно подогнанной к тиглю. Вес крышки 7—8 г; в середине ее имеется углубление в 6 мм.

Ход анализа. Дно тигля перед опытом покрывают слоем карбоната бария толщиной около 5 мм для обеспечения равномерного и постепенного нагревания пробы.

Навеску руды 0,5—5 г,² с общим содержанием ртути не более 0,1 г, тщательно перемешивают с четырехкратным количеством³ порошка железа или меди. Смесь переносят в тигель на слой карбоната бария, а сверху присыпают прокаленной окисью магния или цинка, чтобы удерживать выделяющиеся смолистые вещества.

Тигель плотно закрывают предварительно прокаленной и взвешенной золотой крышкой и вставляют его в кольцо из асбестового картона. На крышку наливают дистиллированную воду и ставят на нее медный тигель с холодной водой.

Дно тигля нагревают слабым пламенем горелки, постепенно повышая температуру настолько, чтобы через 10—15 мин. оно было нагрето до слабокрасного каления. При этой температуре выдерживают 20—30 мин. (при отсутствии газовой горелки пользуются тигельной электропечью).

При больших содержаниях ртути отгонку следует вести в два приема: вначале отгоняют ртуть при более низкой температуре, затем дают тиглю остыть, кладут другую золотую крышку и только после этого нагревают его до красного каления.

Во время нагревания тигля крышка должна все время оставаться холодной. Для этого время от времени меняют воду на крышке и в медном тигле, отсасывая ее пипеткой. Когда тигель остынет, отсасывают воду пипеткой, снимают крышку, обмывают ее с обеих сто-

¹ См. примечание на стр. 536.

² Навеску руды высушивают в эксикаторе над серной кислотой.

³ При бедных рудах смешивают с равным количеством порошка железа или меди.

рон спиртом, высушивают на воздухе и взвешивают. По привесу крышки определяют количество ртути в навеске.

После взвешивания крышки амальгаму разрушают прокаливанием. Для этого золотую крышку сначала нагревают (под тягой) на слабом пламени, а затем постепенно повышают температуру до полной возгонки ртути. Если крышку сразу накаливать, вместе с ртутью теряется частично и золото.

Следует следить за тем, чтобы матовая сторона крышки не загрязнялась и края не гнулись, так как в этом случае она не будет плотно прилегать к тиглю.

4. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ

Метод колориметрического определения ртути, предложенный Н. Г. Полежаевым [6] для определения ртути в воздухе, основан на образовании комплексной ртутно-медно-иодистой соли состава $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot \text{HgJ}_2$. В зависимости от количества ртути в пробе образуется взвесь с устойчивой окраской от желто-розовой до оранжево-красной на фоне белой взвеси иодистой меди.

Лабораторией ВСЕГЕИ установлено влияние кислотности среды на интенсивность окраски колориметрируемого раствора. Повышение концентрации азотной кислоты ведет к ослаблению окраски. Максимальная интенсивность окраски сохраняется при концентрации азотной кислоты, не превышающей 0,005 н. При проведении работы необходимо строго соблюдать одинаковые условия кислотности и содержания иодистых солей в испытуемых и стандартных растворах. Шкала стандартов и испытуемая проба готовятся одновременно.

Метод отличается большой чувствительностью и позволяет определять до 0,5 γ ртути в 10 мл раствора. Наилучшие результаты достигаются при содержании ртути от 1 до 30 γ в 10 мл. При более высоком содержании ртути используется аликвотная часть раствора.

Ход анализа. Возогнанную ртуть растворяют в минимальном количестве горячей азотной кислоты (1 : 1). Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50—100 мл,¹ нейтрализуют бикарбонатом натрия до щелочной реакции, затем по каплям осторожно прибавляют до слабокислой реакции по лакмусу (внешний индикатор) 0,1 н. раствор HNO_3 . Колбу доливают водой до метки и перемешивают раствор. Аликвотную часть раствора вводят в пробирку емкостью 15—20 мл, прибавляют 2—3 мл «составного» раствора (стр. 540) и 3 мл иодного раствора, доливают водой до 15 мл и тщательно взбалтывают. Одновременно вливают такие же объемы «составного» и иодного растворов в эталонные растворы, доливают пробирки водой до 15 мл, перемешивают и через 5—10 мин. сравнивают окраску взвеси.

¹ При малом содержании ртути (сотые и тысячные доли процента) для колориметрирования берется весь раствор.

В 1954 г. Д. Н. Финкельштейн и Н. Б. Петропавловская [13] разработали несколько иной метод, предложив отгонять ртуть в трубке другой конструкции и растворять возогнанную ртуть в иодном растворе.

Растворение ртути в азотной кислоте с последующей нейтрализацией раствора представляется нам более надежным при относительно высоком содержании ртути.

Для очень бедных руд (содержание ртути порядка 10-4—10-5%) можно рекомендовать отгонку в трубчатой печи, что позволяет увеличить навеску.

Навеску 5—10 г помещают в фарфоровую лодочку (или несколько лодочек), смешивают с половинным количеством порошка железа или меди и переносят в трубку из тугоплавкого стекла или кварца, вставленную в трубчатую печь. Через печь просасывают воздух, который предварительно пропускают через ряд промывных склянок с раствором иода для улавливания паров ртути. К переднему оттянутому концу трубки присоединяют шариковый поглотитель, наполненный раствором иода.

Печь нагревают до 600—700° и выдерживают при этой температуре в течение 30—50 мин., просасывая через систему воздух со скоростью 3—4 пузырька в секунду.

По окончании отгонки раствор из шарикового поглотителя сливают в мерную колбу емкостью 50—100 мл, обмывают поглотитель иодным раствором, разбавленным водой, и доливают колбу водой до метки. В аликвотной части раствора определяют ртуть колориметрическим способом.

Реактивы

1 Иодный раствор. 2,5 г кристаллического возогнанного иода и 30 г KI растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды с последующим разбавлением водой до 1 л

2 Раствор хлорида меди 7,0 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды

3 Сульфит натрия — свежеприготовленный 2,5 н. раствор $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

4 Раствор бикарбоната натрия 8,0 г NaHCO_3 растворяют в 100 мл дистиллированной воды

5 «Составной» раствор К 1 объему 7% раствора CuCl_2 приливают 2 объема 2,5 н. раствора Na_2SO_3 и перемешивают до растворения выпавшего осадка. Затем к прозрачному раствору приливают 1,5 объема 8% раствора NaHCO_3 и перемешивают. Употребляют свежеприготовленный раствор.

Приготовление стандартного раствора ртути

0,1 г металлической ртути растворяют в минимальном количестве азотной кислоты, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доливают водой до метки. Для получения более разбавленного раствора в колбу емкостью 1 л вносят 100 мл первого раствора, нейтрализуют бикарбонатом натрия до слабощелочной реакции по лакмусу (внешний индикатор), затем осторожно подкисляют 0,1 н. раствором HNO_3 , доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл такого раствора соответствует 0,01 мг Hg.

Приготовление стандартной шкалы

Для приготовления стандартной шкалы берут 8—10 пробирок из бесцветного стекла емкостью 15—20 мл, одинакового диаметра и объема. Начиная со второй пробирки, в каждую вливают последовательно 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл и т. д. разбавленного стандартного раствора ртути. Затем во все пробирки прибавляют по 2—3 мл «составного» раствора и 3 мл водного раствора. После уравнивания растворов водой их тщательно перемешивают. Через 5—10 мин. шкала пригодна для сравнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеева М. В. и др. Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений, стр. 91, Госхимиздат, 1949.
2. Алимарин И. П. Бюллетень ВИМС, № 5 (1943).
3. Исаков П. М. Качественный анализ минералов и руд методом растирания порошков. Госгеолиздат, 1953.
4. Мельников С. М. Ртуть, Металлургиздат, 1951.
5. Методы химического анализа ртутной руды. Технические условия на продукцию цветной металлургии, стр. 48—49. Металлургиздат, 1949.
6. Полежаев Н. Г. Гигиена труда и техника безопасности, № 6, 86 (1936).
7. Пьянков В. А., ЖПХ, IX, 580 (1936).
8. Пьянков В. А., Лоевский М. Л. ЖПХ, IX, 2153 (1936).
9. Сауков А. А. ДАН СССР, XX, № 5, 375 (1938).
10. Сауков А. А., Айдиньян Н. Х. Зав. лаб. X, 147 (1941).
11. Файнберг С. Ю. Зав. лаб., I, 30 (1932).
12. Ферьянчик Ф. А., Поликарпова М. А. Зав. лаб., XI, 740 (1945).
13. Финкельштейн Д. Н., Петропавловская Н. Б. Зав. лаб., № 2, 155 (1954).

ОЛОВО И ЕГО РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Олово входит в состав значительного количества минералов, из которых только оловянный камень — *касситерит* SnO_2 и оловянный колчедан — *станнин* $\text{Cu}_2\text{Fe} \cdot \text{SnS}_4$ имеют широкое распространение. Промышленное значение других минералов олова (франкент, клиндрит и др.) ограничивается отдельными районами.

В зависимости от генетического типа месторождений касситерит и станнин встречаются совместно с разнообразными минералами.

В пневматолитовых месторождениях олово представлено касситеритом в ассоциации с вольфрамитом, молибденитом, сульфидами железа и мышьяка. Нерудная часть ассоциации характеризуется турмалином, бериллом, топазом, флюоритом.

Состав кварцево-касситеритовой формации определяется оловянным камнем и кварцем, а также группой нерудных минералов, свойственной пневматолитовым месторождениям. Сульфидно-касситеритовая группа месторождений характеризуется ассоциацией касситерита с сульфидами мышьяка, железа и висмута, кварцем, хлоритом и другими минералами.

В оловянно-полиметаллической формации, кроме касситерита, олово встречается в виде станнина в сопровождении сульфидов свинца, цинка, меди, а также кварца и карбонатов.

В рассеянном состоянии олово в виде касситерита фиксируется в гранитоидах и пегматитах, в минералах циркония, ниобия и тантала, а также в некоторых слюдах и полевых шпатах.

Среди бурых железняков в зонах окисления сульфидных месторождений двуокись олова встречается в коллоидных формах (отчасти, вероятно, в виде гидратов).

II. ВЫБОР МЕТОДА РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОБЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

При анализе природных соединений олова необходимо учитывать следующее.

Касситерит отличается исключительной стойкостью по отношению к химическим агентам. Кислоты, в том числе и плавиковая, на него не действуют; не разлагается он и сплавлением с пиросульфатом калия. Сплавление со щелочами переводит касситерит в растворимое состояние только при добавке перекиси натрия или металлических калия, натрия, цинка [9]. Касситерит может быть также разложен сплавлением с бурой [4].

Нагревание в токе водорода или сплавление с цианидом калия восстанавливают двуокись олова до металла, растворимого в соляной кислоте.

Станнин и другие сульфидные минералы олова растворимы в

кислотах. В окисленных зонах сульфидных месторождений иногда встречаются коллоидные формы двуокиси олова, растворимые в разбавленных кислотах [6, 10].

Различную растворимость минералов олова приходится учитывать при отделении металлов, мешающих определению олова. Чаще всего для этого применяется обработка азотной кислотой. Чтобы удержать все формы олова в нерастворимом остатке, необходимо повторное выпаривание с кислотой и подсушивание остатка, так как только при такой обработке все олово перейдет в нерастворимую метаоловянную кислоту. Рекомендованное многими руководствами отделение элементов, сопутствующих олову, обработкой навески соляной кислотой иногда приводит, по опыту ВСЕГЕИ, к значительным потерям олова.

При обжиге руды или остатка после обработки руды кислотой получается двуокись олова. Если прокаливанию велось при температуре ниже 1000°, образующаяся двуокись несколько растворима в плавиковой кислоте и сплавляется с пиросульфатом калия. Необходимые предосторожности указаны при описании хода анализа.

Перевод олова в растворимое соединение лучше всего осуществляется сплавлением с едкой щелочью с добавкой металлического цинка, калия или натрия. Проще всего выполняется сплавление с добавкой цинка. При введении цинка в горячий сплав не происходит вспышки и нет необходимости в предосторожностях, требующихся при работе с металлическим калием или натрием. Сплавление с перекисью натрия также полностью переводит олово в растворимую форму. К недостаткам этого метода сплавления надо отнести значительное разъедание тиглей; поэтому рекомендуется к перекиси натрия добавлять едкие щелочи или карбонаты щелочных металлов. Следует учитывать, что препараты перекиси натрия нередко содержат медь.

Достоинством метода разложения пробы восстановлением в токе водорода является то, что в раствор не вводятся посторонние металлы. Однако, по сравнению со сплавлением, метод этот более длителен и менее удобен для массовой работы. Восстановление водородом применяется для определения примесей в касситерите или оловянном концентрате, а также в тех случаях, когда из-за недостатка материала приходится определять все компоненты из одной навески.

Определение олова может быть выполнено объемным, колориметрическим или весовым методом.

Наиболее универсальным методом является объемное иодометрическое определение олова после восстановления его металлами в кислой среде. Метод этот может применяться при любых содержаниях олова и особенно удобен для производства массовых анализов.

Для единичных контрольных определений малых содержаний олова (от тысячных долей до двух процентов) можно рекомендовать колориметрический метод, разработанный нами для руд.

Весовое определение олова в виде SnO_2 после осаждения сероводородом имеет применение только при единичных анализах. Этот метод значительно сложнее объемного и уступает ему в точности.

Хорошие результаты дает полярографический метод определения олова, описанный на стр. 620. Недостатком его является необходимость предварительного отделения мешающих элементов, что делает подготовку к полярографическому определению олова более сложной, чем к объемному.

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

1. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

Методы основаны на разложении руды щелочной плавкой с последующим восстановлением олова до двухвалентного в солянокислом растворе и титрованием раствором иода или хлорного железа.

Объемному определению олова мешают: мышьяк, сурьма, медь, молибден, ванадий, хром и ниобий, так как они восстанавливаются и титруются вместе с оловом. Вольфрам — частый спутник олова — иодом не титруется, но при значительном содержании придает восстановленному раствору синий цвет, затрудняющий определение эквивалентной точки. Кремневая кислота при высоком содержании выделяется в осадок и мешает определению олова. Пониженные результаты вызывает также наличие фтора, повидимому, вследствие образования комплексного соединения $\text{H}_2[\text{SnF}_6]$. При высоком содержании титана затрудняется определение эквивалентной точки.

Восстановителями служат металлы, восстанавливающие олово в солянокислом растворе до двухвалентного (свинец, железо, никель) или до металла (алюминий, цинк, кадмий). Наиболее употребительными восстановителями являются свинец и алюминий.

Свинец особенно удобен и надежен при малых количествах олова. Солянокислые растворы олова, восстановленные свинцом, бесцветны; при титровании свинец можно не удалять из раствора. Переход к синей окраске очень резок даже при употреблении 0,01 н. раствора иода. Наличие мешающих примесей устанавливается по окраске раствора или по появлению осадка. Недостаток свинца как восстановителя — сравнительно медленное восстановление, что делает необходимым кипячение раствора. Следует употреблять свинец в виде лютных гранул и не создавать слишком высокую кислотность раствора — иначе выпадает хлорид свинца.

Алюминий восстанавливает олово быстрее, чем свинец. Олово выделяется в губчатой форме и легко растворяется в концентрированной соляной кислоте. Недостаток алюминия как восстановителя заключается в том, что восстановленное до металла олово приходится растворять в кислоте (добавочный расход кислоты); кроме того, алюминий часто содержит примеси, вследствие чего поправка на холстой опыт нередко бывает велика.

В качестве ускоренного метода можно рекомендовать восстановление олова железом. Достоинством железа является то, что олово восстанавливается до двувалентного, а примеси (например, сурьма, мышьяк, медь) восстанавливаются до металла и осаждаются на поверхности железа. Присутствие их в этом случае не отражается на результатах титрования. Предварительную обработку азотной кислотой можно не проводить. Некоторым недостатком железа является то, что восстановленные растворы олова слегка окрашены из-за примесей, обычно содержащихся в железной проволоке. Однако эта окраска титрованию не мешает.

Для руд с содержанием олова от десятых долей до трех процентов нами предложен ускоренный полумикрометод с восстановлением олова порошком железа на холоду.

Одно из главных затруднений при объемном определении заключается в легкой окисляемости двувалентного олова кислородом воздуха. При восстановлении гранулированным свинцом реакция идет относительно медленно даже при кипячении; поэтому восстановление и титрование проводят в токе углекислого газа. Восстановление алюминием и железом сопровождается сильным выделением водорода. Для защиты от окисления кислородом воздуха в этих случаях возможно применение предохранительных содовых затворов.¹ Удобен, по опыту лаборатории ВСЕГЕИ, упрощенный затвор, изготовление которого не требует специальных стекловых работ (стр. 556). Лаборатория ВИС рекомендует содовый затвор системы Кузнецова [11].

По опыту лаборатории ВСЕГЕИ восстановление и титрование олова с добавкой кусочков мрамора приводит к заниженным результатам, что подтверждает данные Д. П. Щербова [24].

Определение олова без отделения мешающих элементов

Этот метод применяется при анализе концентратов и богатых руд.

Оловянные концентраты, как правило, не содержат примесей в количествах, мешающих объемному определению олова. Поэтому предварительная обработка пробы до сплавления обычно не

¹ Действие содовых затворов основано на том, что при понижении давления в колбе в нее втягивается раствор соды, который сейчас же реагирует с соляной кислотой с выделением углекислого газа. Простейшим затвором такого типа является дважды согнутая под прямым углом трубка, опущенная одним концом в раствор бикарбоната натрия (стр. 313). Недостатком этого затвора является то, что в колбу с восстанавливаемым раствором втягивается при понижении давления слишком много бикарбоната; концентрация соляной кислоты при этом сильно понижается, что может явиться причиной неверных результатов для олова. Для устранения этого недостатка предложен ряд более сложных затворов. На рис. 2 и 3 (стр. 550) изображены воронка Копат-Гекселя и усовершенствованные затворы системы Кузнецова. Описание и изображение других типов затворов см. в работах В. К. Бойко [3] и Д. П. Щербова [24].

производится. При высоком содержании олова следует учитывать возможность гидролиза хлорида олова при недостаточной кислотности раствора. Раствор перед титрованием должен быть совершенно прозрачным; в противном случае необходимо прибавить соляную кислоту и повторить восстановление.

Ход анализа. Подготовка тиглей для сплавления. Для сплавления применяют железные или никелевые тигли. Тигли необходимо испытать на содержание олова (железные тигли нередко содержат его в значительных количествах). Если нет уверенности в том, что применяемые тигли изготовлены из одного материала, следует определить величину поправки холостым опытом для каждого тигля отдельно.

Для очистки тигель быстро обмывают концентрированной соляной кислотой, затем водой, сушат и прокалывают при температуре около 300° .

С. Ю. Файнберг [34] рекомендует применять варение железных тиглей: очищенный тигель погружают на 10 мин. в смесь, содержащую 5 мл конц. H_2SO_4 и 1 мл конц. HNO_3 в 100 мл воды, затем промывают водой, вытирают, высушивают и прокалывают на электрической плитке или в муфеле при температуре около 300° в течение 5 мин. Обработанные таким образом тигли покрыты устойчивым слоем окиси и менее подвержены коррозии.

Сплавление пробы с едкой щелочью и металлическим цинком. Проба для сплавления должна быть тонко измельчена. Предварительно в тигле обезвреживают едкую щелочь (калийную или натриевую) на горелке или плитке. Едкой щелочи берут 5—8-кратное количество по отношению к весу пробы. Навеску 0,3—0,5 г или остаток от предварительной обработки ее высыпают на полуостывшую щелочь и сплавляют до тех пор, пока жидкая масса не приобретет вишнево-красного цвета. Осторожно перемешивают содержимое тигля вращательным движением, чтобы жидкая масса захватила неразложившиеся частицы на стенках тигля. В горячий сплав вносят около 0,5 г тонкоизмельченного металлического цинка, прикрывают тигель железной крышкой и сплавляют еще 5—10 мин. при температуре 500—600°.

Сплавление пробы с едкой щелочью и металлическим калием или натрием. Щелочь с навеской сплавляют, как описано выше. В расплавленную массу осторожно вносят приблизительно 0,5 г очищенного от слоя окиси металлического калия или натрия. Быстро прикрывают тигель крышкой во избежание механических потерь. Сплавляют еще 5—10 мин. при температуре 500—600°.

Сплавление с перекисью натрия. Навеску смешивают с 6—8-кратным количеством перекиси натрия и сплавляют до получения однородной массы вишнево-красного цвета. Для уменьшения коррозии тиглей удобно употреблять смесь из 6 ч. перекиси натрия и 2 ч. едкой щелочи или смесь соды и перекиси натрия.

Сплавление можно производить в муфеле. Едкую щелочь обезвоживают в тигле на электрической плитке. В полуостывшую щелочь всыпают навеску, тигель помещают в переднюю часть муфеля, а затем постепенно передвигают на горячее место до получения однородного сплава вишнево-красного цвета. Прибавление металлического кадмия, натрия или цинка производят так, как описано выше.

Растворение сплава. По охлаждении сплав выщелачивают водой прямо в тигле (если сплавление велось в большом тигле) или тигель вместе с крышкой помещают в стакан, содержащий 40—50 мл горячей воды. Нагревают, вынимают тигель и крышку и обмывают водой и соляной кислотой (объем не больше 80 мл). Нейтрализуют концентрированной соляной кислотой и прибавляют 20 мл избытка ее.

На дне стакана может остаться окалина от железного тигля. В таком случае декаптируют большую часть прозрачного раствора в колбу для восстановления, а оставшийся раствор с окалиной до-

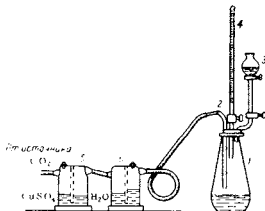


Рис. 3. Прибор Кларка для восстановления олова свинцом.

1 - колба; 2 - трубка, подводимая углекислый газ; 3 - колба с соляной кислотой; 4 - воронка; 5 и 6 - воронки для добавления воды и соляной кислоты.

фильтровывают через маленький фильтр или вату в ту же колбу. Промывают водой, подкисленной соляной кислотой. Прибавляют к раствору соляную кислоту из расчета 1:5 (по объему). Общий объем раствора должен составлять от 200 до 300 мл. При высоком содержании олова раствор можно перевести в мерную колбу и брать для восстановления аликвотную часть.

Восстановление олова свинцом. Восстановление производится в приборе, изображенном на рис. 1.

Колба 1 закрыта резиновой пробкой с тремя отверстиями. В одно из них вставлена трубка 2, подводимая углекислый газ из баллона

или аппарата Киппа. Через второе отверстие проходит трубка капельной воронки 3, кран которой остается открытым во время пропускания тока углекислого газа. При кипячении в капельной воронке конденсируются пары жидкости, которые образуют гидравлический затвор, предохраняющий от потерь олова.

В третье отверстие, закрытое стеклянной палочкой во время восстановления, вводят при титровании оттянутый конец бюретки 4. Для очистки от сероводорода углекислый газ пропускают последовательно через склянки Тищенко 5 и 6 со слабоподкисленным раствором сульфата меди и с водой.

В колбу 1 помещают испытуемый солянокислый раствор олова, всыпают 20 г свинца (гранулированного или в пластинках), закрывают колбу пробкой и кипятят, пропуская непрерывный ток углекислого газа, до обесцвечивания раствора. Затем в колбу через капельную воронку добавляют концентрированный раствор иодида калия из расчета 0,5 г на каждые 100 мл жидкости, не прекращая пропускания углекислого газа; на это время вынимают стеклянную палочку из третьего отверстия в пробке. После введения раствора иодида калия в отверстие пробки снова вставляют стеклянную палочку и кипятят еще 40 мин. для полного восстановления олова. Раствор при этом должен быть бесцветным.

Титрование двуххлористого олова иодом. Через капельную воронку (тем же способом, как и иодид калия) вводят 5 мл 0,5% раствора крахмала, вынимают из пробки стеклянную палочку и вставляют в отверстие бюретку с оттянутым концом (предварительно наполненную титрованным раствором иода). Раствор двухвалентного олова титруют в токе углекислого газа 0,05 н раствором иода до появления синей окраски.

Холостой опыт проводят с теми же реактивами и в тех же условиях, как анализ проб, и устанавливают объем раствора иода, расходуемого на окисление загрязнений.

Содержание олова вычисляют по формуле

$$\% \text{ Sn} = \frac{(V - V_1) T}{a}$$

где V — объем израсходованного раствора иода, мл.

V_1 — объем раствора иода, израсходованного на холостой опыт, мл.

T — титр раствора иода по олову.

a — навеска, г.

Реактивы

1. *Раствор олова для установки титра* 1 г чистого Sn растворяют на холоду или при слабом нагревании на водяной бане в 100 мл конц. HCl. По охлаждению раствор переводят в литровую мерную колбу и наполняют ее водой до метки. Раствор содержит 0,001 г Sn в 1 мл.

При долгом стоянии концентрация раствора меняется ввиду частичного гидролиза хлорида олова; поэтому его нельзя хранить слишком долго.

2. *Раствор крахмала* свежеприготовленный — 0,5%. 0,5 г крахмала размешивают в воде, выливают в 100 мл горячей воды и нагревают до кипения.

3. Раствор иода — 0,05 н. Приготовление указано в разделе «Препаративная работа» (стр. 54).

Установка титра раствора иода по олову

Для установки титра помещают 15—25 мл раствора Sn в коническую колбу, прибавляют 25—30 мл конц. HCl и разбавляют до 150—170 мл водой. Восстановление и титрование производят в условиях, аналогичных титрованию пробы.

Посуда, употребляемая для установки титра, должна быть прокальбрована. На качество реактивов обращают особое внимание. Проверяют соляную кислоту на отсутствие окислителей (азотной кислоты) и проводят холостой опыт с теми же употребляемыми реактивами.

Титрование двуххлористого олова раствором хлорного железа [84, 20]. При отсутствии иодида калия и иода можно заменить нодометрическое определение титрованием раствором хлорного железа. Анализируемый раствор должен содержать 40—50% конц. HCl; титрование проводят в токе углекислого газа. К охлажденному раствору прибавляют 10 капель 0,5% водного раствора индигокармина и титруют 0,05 н. раствором FeCl_3 . К концу титрования появляется окраска, переходящая в желто-зеленую; избыток в 1—2 капли вызывает окрашивание раствора в интенсивно-синий цвет.

Реактивы

1. Раствор хлорного железа — 0,05 н. 15 г FeCl_3 растворяют в 160 мл конц. HCl и разбавляют до 1 л водой. Титр раствора устанавливают по олову в условиях, аналогичных титрованию пробы.

2. Индигокармин — 0,5% водный раствор.

Восстановление олова алюминием [1, 16]. Сплавление пробы, выщелачивание и подкисление соляной кислотой проводятся так же, как при восстановлении олова свинцом.

К солянокислому раствору объемом около 200 мл, содержащему 15 мл конц. HCl на каждые 100 мл раствора,¹ прибавляют 2 г металлического алюминия (в виде стружки), слегка подогревают до начала реакции и дают стоять до исчезновения окраски трехвалентного железа. Затем добавляют 0,5 г KI ² на каждые 100 мл раствора и оставляют стоять еще 1—2 часа. После этого, в зависимости от количества выделившегося металлического олова, добавляют от 1 до 10 мл реактива 2 (стр. 550)³ и по 15—20 мл конц. HCl на каждые 100 мл раствора.

¹ Концентрация соляной кислоты в растворе должна быть такова, чтобы растворение алюминия проходило с умеренной скоростью. При слишком быстром растворении алюминия восстановление олова может быть неполным.

² Прибавление иодида калия обязательно. Он делает восстановление олова более полным и повышает чувствительность подкрахмальной реакции. Кроме того, в присутствии иодида калия становится возможным удовлетворительное определение олова при наличии небольших количеств (не более 10 мг каждого) некоторых мешающих элементов (меди, мышьяка, сурьмы).

³ Смесь растворов солей кобальта и никеля в указанных отношениях бесцветна, что, по данным В. И. Лисицына, дает возможность более точно установить конечную точку при титровании.

Колбу закрывают каучуковой пробкой с одним из содовых затворов, изображенных на рис. 2 и 3, и наливают в затвор насыщенный раствор бикарбоната натрия. Содержимое колбы быстро нагревают и кипятят до полного растворения выделившегося губчатого олова и избытка алюминия. Затем прекращают нагревание.



Рис. 2. Воронка Контат-Геккеля

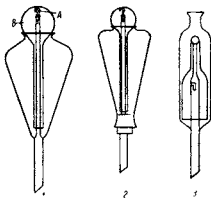


Рис. 3. Затворы системы Кузнецова:

1 — тонкая трубка А не допускает вытягивания и кобы большого количества бикарбоната натрия; избыточный углекислый газ заполняет колбочку В; 2 — комбинация конической колбы емкости 250 мл с отверстием в дне, длинной колбочки емкостью 50 мл и двух стеклянных трубочек; 3 — облегченный затвор для колб небольшого размера

прибавив перед этим в затвор раствор бикарбоната натрия, дают раствору немного остыть и охлаждают водой, тщательно следя за тем, чтобы затвор был все время наполнен раствором бикарбоната.¹ По охлаждении вынимают пробку с затвором, прибавляют 5 мл 0,5% раствора крахмала и титруют 0,5 н. раствором иода.

В случае сомнения в полноте восстановления или правильности титрования олово может быть снова восстановлено. Для этого к оттитрованному раствору прибавляют 1,5–2 г металлического алюминия и повторяют восстановление и титрование.

Одновременно проводят холостой опыт.

Реактивы

1. Алюминий и тонких стружках, не содержащий карбидов (ГОСТ 3541-17, марка АВ1, АВ2 или А00).
2. Смесь 1 объема 10% раствора CoCl_2 и 2 объемов 10% раствора NiCl_2 .

¹ В затворы системы Кузнецова не нужно подливать раствор бикарбоната натрия в процессе анализа.

Определение олова с отделением мешающих элементов

При определении олова в рудах обычно приходится отделять мешающие элементы. Как указывалось выше, объемному определению олова мешают мышьяк, сурьма, медь, молибден, вольфрам, ванадий, хром, ниобий и кремневая кислота. В присутствии первых пяти элементов олово может быть определено с удовлетворительной точностью, если содержание каждого из них в растворе не превышает 10 мг. При анализах повышенной точности и малом содержании олова эти предельные количества должны быть значительно снижены.

Отделение мешающих примесей достигается предварительной подготовкой руды. Эта подготовка складывается из обжига руды, обработки ее азотной кислотой до сплавления и отделения кремневой кислоты (и вольфрама) после сплавления. Реже приходится применять другие методы отделения, описанные ниже. В зависимости от состава анализируемой породы некоторые операции могут пропускаться.

Обжиг применяется при анализе сульфидных руд. При обжиге удаляются сера и основная масса молибдена и трехвалентного мышьяка. Мышьяк арсенов, нерастворимых в азотной кислоте (корродит), удаляют прокаливанием с добавкой серы или пирита.

Обжиг проводят при невысокой температуре, чтобы избежать образования труднорастворимых ферритов и спекания породы (зачастую при высоком содержании свинца).

Обработкой породы азотной кислотой и двукратным выпариванием остатка досуха достигается выделение всего олова в осадок и перевод в раствор большей части примесей цветных металлов.¹

Для силикатных пород, не содержащих цветных металлов, обжиг и обработка азотной кислотой не требуются.

Работами лаборатории ВСЕГЕИ [22] показано, что кремневую кислоту, выпадающую при подкислении щелочного раствора олова, можно отфильтровать, прибавив раствор желатины. Одновременно отделяется и вольфрам (отделение вольфрама не количественное, но оставшаяся в растворе часть его не мешает определению олова). Применение желатины исключает необходимость обработки навески плавиковой кислотой, даже при бедных рудах, что значительно упрощает анализ.

При наличии в породе ванадия, хрома, ниобия и титана приходится прибегать к выделению олова сероводородом.

Ход анализа. Для определения олова при небольшом его содержании (сотые доли процента) берут навеску 3 г, при более высоком содержании — 0,5—2,0 г. Навеску можно уменьшить до

¹ Ускоренный метод объемного определения олова без обработки азотной кислотой — см стр 556.

1,0—0,2 г, если последующее титрование проводить с помощью микробюретки.

Обжиг. Навеску обжигают в фарфоровом тигле или чашке (под тягой) сначала при низкой температуре, а затем при темно-красном калении до прекращения выделения сернистого газа. Породу перемешивают железной проволокой, которую вытирают кусочком бумаги; бумагу озолотят в том же тигле. Обжиг с серой или пиритом см. стр. 554.

Обработка азотной кислотой. После обжига навеску переносят в стакан, обрабатывают 15—20 мл конц. HNO_3 сначала на холоду, потом при нагревании и выпаривают раствор досуха (до удаления запаха окислов азота). Вторично обрабатывают 5 мл HNO_3 и снова выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 10—15 мл конц. HNO_3 и 5 г NH_4NO_3 , подогревают, разбавляют горячей водой примерно до 100 мл и, перемешивая раствор, кипятят в течение 2—3 мин. После отстаивания на теплой плитке отфильтровывают через фильтр с бумажной массой (фильтровальная бумага, разваренная в азотной кислоте) и промывают 2—3% раствором NH_4NO_3 , подкисленным азотной кислотой. Если фильтрат совершенно прозрачный, его отбрасывают; если же фильтрат мутный, фильтруют через тот же фильтр еще раз. Осадок с фильтром сушат и сжигают в фарфоровом тигле.

Отделение кремневой кислоты желатиной. Навеску или прокаленный остаток после обработки азотной кислотой сплавляют, выщелачивают водой и подкисляют водную вытяжку соляной кислотой (стр. 546). Если при подкислении выпадает осадок кремневой кислоты, к раствору (объемом не больше 60—80 мл) прибавляют 5—10 мл 1% свежеприготовленного раствора желатины,¹ оставляют в теплом месте на несколько минут до коагуляции осадка, отфильтровывают через неплотный фильтр и промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. В фильтрате восстанавливают олово и титруют 0,02 н. раствором иода.

Удаление кремневой кислоты плавиковой кислотой. Этот способ применяют для очень бедных руд.

Навеску или остаток после обработки азотной кислотой переносят в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 15—20 мл HF и 5—7 мл H_2SO_4 (1:1). Нагревают вначале осторожно, а затем выпаривают до выделения густых паров серной кислоты, охлаждают, прибавляют серную кислоту, вторично выпаривают до появления паров, а затем досуха. К сухому остатку прибавляют 5—10 мл конц. HCl , нагревают, разбавляют горячей водой и фильтруют через небольшой фильтр в колбу для восстановления емкости 500 мл. Нерастворимый остаток тщательно переносят на

¹ При очень высоком содержании кремнезема применяют 2% раствор желатины.

фильтр и промывают водой до удаления хлор-иона. Осадок с фильтром сушат и сжигают в фарфоровом тигле.

При работе со свинцовыми чашками [20] температура плитки должна быть не выше 300°; вторичное выпаривание с серной кислотой не доводят до конца. Охлаждают и смывают водой остаток из чашки через фильтр в колбу для восстановления. Нерастворившиеся частицы полностью переносят на фильтр, промывают водой, сушат и озоляют в фарфоровом тигле. Остаток сплавляют (стр. 546) и водную вытяжку присоединяют к фильтрату в колбе для восстановления. Весь раствор нейтрализуют аммиаком до выпадения гидроокисей, отфильтровывают осадок и растворяют его в соляной кислоте. Прибавляют избыток соляной кислоты из расчета 1 объем на 8 объемов раствора, восстанавливают и титруют олово 0,02 н. раствором иода, титр которого установлен по стандартному раствору олова.

Специальные случаи анализа. При анализе руд сложного состава приходится вводить добавочные операции для устранения влияния членентов, сопутствующих олову.

Отделение вольфрама желатиной совместно с кремневой кислотой. При обработке анализируемого раствора желатиной вольфрам осаждается вместе с кремневой кислотой. В породах, бедных кремнеземом, часть вольфрама может остаться в растворе и при восстановлении его металлом окрасить раствор в интенсивно голубой цвет. В этом случае голубой раствор сливают, добавляют соляную кислоту из расчета конечной концентрации ее 1:3 и столько свежесосажденной кремневой кислоты, чтобы осадок покрывал дно стакана слоем толщиной 1—2 мм. После этого добавляют 5 мл 1% раствора желатины и оставляют раствор с осадком отстаиваться на теплой плитке в течение 1 часа. Затем осадок отфильтровывают и промывают 5% раствором NH_4Cl , подкисленным соляной кислотой. При кислотности раствора по соляной кислоте 1:8 (избыток соляной кислоты нейтрализуют аммиаком) восстанавливают олово, как обычно.

Свежесосажденную кремневую кислоту готовят сплавлением 2—5 г кремнезема или толченого кварца с едкой щелочью в железном тигле. Слав выпечивают холодной водой и отфильтровывают вытяжку. Перед употреблением часть щелочного раствора нейтрализуют соляной кислотой и добавляют избыток ее до выделения осадка кремневой кислоты.

Отделение вольфрама аммиаком. Если вольфрам обнаружен по желтой окраске нерастворимого остатка после обработки азотной или плавиковой кислотой, к отфильтрованному остатку прибавляют концентрированный аммиак (до получения 5% раствора), 2—3 г NH_4NO_3 и нагревают. Вольфрам переходит в аммиачную вытяжку, которую отфильтровывают; фильтр промывают разбавленным раствором аммиака. Остаток, содержащий все олово,

сушат, сжигают в фарфоровом тигле, переносят в железный или никелевый тигель и сплавляют.

Отделение вольфрама сплавлением с пиросульфатом калия или натрия. Этот метод применяют при определении вольфрама и олова из одной навески. Остаток от предварительной обработки азотной или плавиковой кислотой сплавляют в фарфоровом тигле с 5—6 ч. пиросульфата калия или натрия. По охлаждении сплав растворяют в разбавленной соляной кислоте на холоду и сразу же прибавляют аммиак. Вольфрам переходит в раствор, а олово остается в остатке. Осадок отфильтровывают, промывают разбавленным раствором аммиака, сушат, озоляют в фарфоровом тигле, а затем сплавляют с едкими щелочами.

Пиросульфатный сплав можно растворить в насыщенном растворе карбоната аммония. Первый вариант мы считаем более удобным при больших нерастворимых остатках.

Отделение олова осаждением сероводородом при высоком содержании хрома, ванадия, ниобия и вольфрама). К полученному после обработки сплава водой щелочному раствору, содержащему все олово, прибавляют от 2 до 10 г винной кислоты, а затем соляной кислоты до нейтральной реакции. После этого прибавляют избыток концентрированной соляной кислоты из расчета 2 мл на 100 мл раствора и при нагревании насыщают раствор сероводородом в течение 40—50 мин.

Осадку сульфида олова дают отстояться в теплом месте 1—2 часа (нужно следить, чтобы сохранился запах сероводорода), отфильтровывают его и промывают 2—3% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, подкисленным серной кислотой. После этого осадок смывают соляной кислотой (1:1) в стакан. Нагревают раствор под стеклом до растворения осадка и через тот же фильтр отфильтровывают в колбу для восстановления, промывают водой, подкисленной соляной кислотой, восстанавливают и титруют, как обычно.

Отделение олова от больших количеств арсенов, нерастворимых в азотной кислоте (скородит). Мышьяк удаляют прокаливанием с серой или пиритом. Навеску или остаток после обработки азотной кислотой смешивают с 3—4 ч. серы (в порошке) или растирают в ступке с 2 ч. пирита. Смесь перекладывают в фарфоровый тигель, осторожно нагревают (под тягой) до воспламенения серы, оставляют горелку и по мере сгорания серы подогревают смесь. Остаток прокаливают при темнокрасном свечении до прекращения выделения сернистого газа. Затем повторно смешивают остаток с 1,5 г серы, нагревают и прокалывают.

Прокаливая руду с пиритом, перемешивают смесь железной проволокой (проволоку очищают фильтровальной бумагой, которую бросают в тот же тигель) и еще раз обжигают до прекращения выделения сернистого газа. Остаток переносят в железный тигель, сплавляют и восстанавливают, как обычно.

Отделение олова от сурьмы и мышьяка металлическим железом. В раствор олова, содержащий 30—10 мл конц. HCl на каждые 100 мл раствора, вводят 15—20 г железной проволоки (спираль), нагревают до 50—60° и дают стоять 1—2 часа до полного обесцвечивания. Выделившиеся сурьму и мышьяк отфильтровывают через неплотный фильтр, на который насыпан слой порошка железа, восстановленного водородом. Осадок промывают соляной кислотой (1:3). При большом количестве сурьмы осадок может удержать часть олова. В этом случае осадок растворяют в соляной кислоте с прибавлением хлората калия, снова выделяют сурьму железом и объединяют фильтраты. В фильтрате олово восстанавливают и титруют, как обычно.

Определение олова в мышьяково-оловянных концентратах без удаления мышьяка [12, 27]. Восстанавливают олово никелем в серноокислой среде; мышьяк восстанавливается до трехвалентного и улетучивается при кипячении серноокислого раствора.

Отделение олова от фтора. Как показали наши опыты, содержание фтора до 2% не сказывается на определении олова. При более высоком содержании фтора олово, после перевода в раствор, отделяют от большей части фтора осаждением аммиаком вместе с гидроокисью железа. Восстановление и титрование олова проводят, как обычно; необходимо повторное восстановление, так как при первом восстановлении результаты оказываются иногда несколько пониженными.

Влияние фтора можно также устранить, связав его в комплексное соединение с алюминием. Для этого к серноокислому раствору олова, содержащему фтор, прибавляют 2 г металлического алюминия и оставляют на ночь на холоду. На следующий день довосстанавливают олово новой порцией алюминия.

Определение олова в присутствии титана. В случае высокого содержания титана синяя окраска при титровании раствором иода быстро исчезает из-за взаимодействия трехвалентного титана с иодом; поэтому титрование заканчивают, как только весь раствор окрасится в голубой цвет от капли иода. Отмечают показание бюретки и проверяют конечную точку добавлением 2—3 капель раствора иода. Восстановленный раствор приобретает красно-фиолетовую окраску; этот тон сохраняется и после окончания титрования. Удобнее поэтому предварительно отделить олово от большей части титана. Для этого щелочную вытяжку после выщелачивания сплава следует отфильтровать от нерастворимого остатка, в котором окажется основная масса титана. Так как часть его может перейти в вытяжку, титрование проводят с предосторожностями, указанными выше.¹

¹ Для концентратов с высоким содержанием титана и вольфрама, содержащих также ниобий, С. Ю. Файнберг [34] рекомендует после перевода олова в раствор отгонять его в виде SnBr_4 .

Ускоренные методы определения олова

Олово восстанавливают железом до двухвалентного. При этом примеси мышьяка, сурьмы, меди и др. восстанавливаются до металла и осаждаются на поверхности железа. При выделении осадка металлов его можно отфильтровать и раствор вторично восстановить. Предварительную обработку азотной кислотой можно исключить. В присутствии молибдена олово выделяют аммиаком. Метод применяется в двух вариантах [22].

Восстановление олова железной проволокой. Если вести восстановление олова при концентрации соляной кислоты 1 : 8, железную проволоку можно не удалять при титровании. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ на титрование холостой пробы, без удаления железа из раствора, затрачивается не больше 0,05—0,10 мл 0,02 н. раствора иода. При восстановлении и титровании употребляют упрощенный затвор.

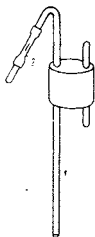


Рис. 4. Упрощенный затвор
1 — стеклянная трубка;
2 — клапан Бунзена

Подготовка раствора. Обжиг навески (0,5—3,0 г), сплавление и удаление кремневой кислоты с желатиной (в случае выпадения осадка при подкислении раствора) проводят, как указано выше (стр. 552). В присутствии молибдена из солянокислого раствора выделяют олово аммиаком совместно с гидроокисью железа. Осадок отфильтровывают, промывают 2—3% раствором NH_4Cl , содержащим аммиак, и растворяют в соляной кислоте.

Восстановление. В раствор (объем 200 мл), содержащий соляную кислоту (1 : 8), опускают 15—20 г железной проволоки (в виде спирали). Колбу закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями (рис. 4). В одно отверстие вставлена стеклянная трубка 1, которую в начале опыта поднимают так, чтобы она выступала на несколько сантиметров из-под пробки. На другой конец этой трубки надета голая толстостенная резиновая трубка с прорезом (клапан Бунзена), закрытая стеклянной палочкой. В другое отверстие пробки вставлена стеклянная палочка. Колбу нагревают до начала выделения водорода (примерно до 50—60°). Реакция идет при слабом нагревании. Раствор обезвечивается через 20—30 мин., после чего ведут восстановление еще 45 мин., заменяют стеклянную палочку воронкой, вводят в раствор нодид калия (из расчета 0,5 г на каждые 100 мл раствора) и доводят до кипения.

В присутствии мышьяка или сурьмы при восстановлении железом образуется черный осадок; его быстро отфильтровывают через фильтр, на который насыпан слой порошка железа, восстановленного водородом. Во время фильтрования и промывания не должна прекращаться реакция выделения водорода как на фильтре, так и в

фильтруемом растворе. Осадок промывают горячей соляной кислотой (1:3). Раствор довосстанавливают с новой железной спиралью не менее 30 мин., вводят раствор иодида калия и доводят до кипения. Затем колбу снимают с плитки, заменяют трубку с прорезом трубкой от аппарата Киппа и охлаждают возможно быстрее в токе углекислого газа (при этом стеклянную трубку, по которой проходит углекислый газ, опускают до поверхности раствора в колбе).

Титрование раствором иода. В холодный раствор через воронку вводят 5 мл 0,5% раствора крахмала, затем ставят вместо воронки бюретку с оттянутым концом, наполненную 0,02 н. раствором иода, и титруют в токе углекислого газа до появления синей окраски.

Для установления титра 0,02 н. раствора иода восстанавливают стандартный раствор олова (стр. 548) железной проволокой в тех же условиях, что и пробу.

Восстановление олова железным порошком на холоду (полумикрометод). Применением порошка железа, восстановленного водородом, можно достигнуть восстановления олова на холоду. Фильтрование раствора от избытка железа заменяется сливанием его с осадка. Олово титруют раствором иода из микробюретки. На холостую пробу, содержащую железный порошок, идет не более 0,04 мл 0,01 н. раствора иода.

Навеску 0,5—1,0 г обжигают, сплавляют, выщелачивают водой и переводят щелочной раствор в колбу емкостью 100 мл, после чего перемешивают и дают отстояться. Для определения берут в стакан 20 мл или, при малом содержании олова, 40 мл щелочного раствора. В последнем случае щелочную вытяжку выпаривают до объема 20 мл.

Выделение кремневой кислоты. 20 мл щелочного раствора нейтрализуют соляной кислотой (по лакмусу), прибавляют избыток кислоты (3 мл) и 2 мл свежеприготовленного 1% раствора желатины. В случае выпадения осадка или помутнения раствора ему дают отстояться при 60—70° до свертывания осадка и полного прояснения. Далее отфильтровывают кремневую кислоту через маленький фильтр и промывают 2—3 раза горячей соляной кислотой (1:8). Общий объем не должен превышать 50 мл.

Восстановление. К солянокислому фильтрату прибавляют порошок железа, восстановленного водородом (из расчета 1 г железа на 25 мл раствора), и закрывают колбочку резиновой пробиркой с клапаном Бунзена (рис. 5). Раствор оставляют стоять на холоду в течение 40 мин., изредка встряхивая колбочку.

Если при восстановлении выделится черный осадок (мышьяк, сурьма и др.), раствор нагревают до 50—60° и затем оставляют стоять на холоду в течение 40—50 мин. Если выделится заметный хлопьевидный осадок металлов, следует отфильтровать раствор



Рис. 5. Прибор для восстановления олова железным порошком

через фильтр, на котором помещен слой порошка железа, а фильтрат восстановить с новой порцией железного порошка и оттитровать в указанных ниже условиях. В присутствии больших количеств цветных металлов лучше после обжига обработать пробу азотной кислотой.

Титрование раствором иода. Пустую колбочку наполняют углекислым газом и вносят в нее восстановленный раствор олова (стараясь не переносить осадка). Небольшое количество железного порошка не мешает титрованию. Прибавляют 0,5 г КJ, 5 мл 1% раствора крахмала и титруют 0,01н. раствором иода из микробюретки.¹

Колбочку с железным порошком, с которого слит раствор, обмывают небольшой порцией соляной кислоты (1:8), сливают кислоту в оттитрованный раствор и дотитровывают раствором иода до появления синей окраски. Для отчетливого наблюдения конца титрования удобно освещать колбу снизу электрической лампой.

Для холостого опыта отмеривают 20 мл щелочной вытяжки холостой пробы, прибавляют те же реактивы и восстанавливают в тех же условиях, как пробу.

Титр раствора иода устанавливают одновременно с анализом проб. Для этого отмеривают 10 мл раствора Sn (содержащего 0,0001 г Sn в 1 мл) в коническую колбочку, прибавляют 10 мл щелочного раствора холостой пробы и проводят через все операции, прибавляя также и раствор желатины. Восстанавливают тем же количеством порошка железа и в тех же условиях. Процентное содержание олова вычисляют, как указано на стр. 548, учитывая взятую аликвотную часть навески.

Реактивы

1. Железная проволока (спираль).
2. Порошок железа, восстановленного водородом: Окисл. железа восстанавливают водородом при 500—600°.
3. Раствор олова. Перед употреблением стандартный раствор, содержащий 0,001 г Sn в 1 мл (стр. 548), разбавляют водой в десять раз, добавляя концентрированную соляную кислоту на расчета 100 мл на 1 л. Полученный раствор содержит 0,0001 г Sn в 1 мл.
4. Раствор иода — 0,01 н. Готовят перед употреблением соответствующим разбавлением 0,05 или 0,02 н. раствора иода, прибавляя на каждый литр раствора 40 г КJ.

¹ Удобно пользоваться бесканальными микробюретками, предложенными П. М. Исаковым [8] и Е. А. Шиловым [23]. Нами предложено градуированную пипетку с делениями 0,01 мл соединить резиновой трубкой с шприцем емкостью не менее 10 см³. Предварительно шприц промывают водой для смачивания стенок и поршня. Оттянутый конец микробюретки смазывают воском с наружной стороны. Для заполнения микробюретки этот конец опускают в стакан с раствором иода и, постепенно выдвигая поршень, наполняют микробюретку. Титрование производят медленным вводом поршня в шприц. В случае образования длинной капли на оттянутом конце микробюретки, ее нужно сосать обратно, выдвигая поршень.

² Качество железного порошка имеет решающее значение. Порошок должен быть тонкодисперсным. При обработке на холоду соляной кислотой (1:8) должен бурно выделяться водород; его выделение не должно прекращаться до растворения всего порошка.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА ФОСФОМОЛИБДАТНЫМ МЕТОДОМ [21]

Метод основан на восстановлении двувалентным оловом фосфомолибденовой кислоты до молибденовой сини (соединение пятивалентного молибдена неустановленного состава) и пригоден для руд, содержащих от тысячных долей до двух процентов олова. Молибденовую синь (в данных условиях) образуют также медь, титан и ниобий. Мышьяк и сурьма восстанавливаются до металла и при значительном содержании образуют темные коллоидные осадки, мешающие колориметрированию. Малые количества мышьяка и сурьмы не мешают определению олова. Вольфрам, ванадий, титан, ниобий и хром дают при восстановлении окрашенные растворы. Кремневую кислоту необходимо отделять. В присутствии меди или больших количеств окисленного мышьяка (не удаляемого обжигом) проводят обработку азотной кислотой. Вольфрам удаляют совместно с кремневой кислотой при помощи желатины. Если в щелочной вытяжке присутствуют ванадий, титан, ниобий и хром, олово выделяют сероводородом.

Для повышения устойчивости окрашенного соединения молибденовой сини лучше всего применять метиловый спирт; окраска при этом сохраняется в течение 6—8 час. Менее устойчивые, но пригодные для колориметрической окраски получаются с этиловым спиртом и ацетоном; эти окраски сохраняются в течение 2—3 час.

Ход анализа. Навеску 0,5—1,0 г обжигают и обрабатывают азотной кислотой (стр. 552). В отсутствие меди и окисленного мышьяка обработку азотной кислотой не проводят. Остаток от обработки азотной кислотой или навеску переводят в раствор щелочной сланкой (стр. 516). Сплав выщелачивают водой, переносят щелочную вытяжку с осадком в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Щелочной раствор должен быть бесцветным. Если раствор окрашен коллоидным железом, его следует нагреть и профильтровать. Зеленую окраску марганца можно уничтожить добавлением 1—2 капель спирта.

Далее отбирают 20 мл раствора, подкисляют серной кислотой и испытывают перекисью водорода на титан и ванадий. Если окраска не появляется, приступают к выделению кремневой кислоты желатиной из другой аликвотной части щелочного раствора. В присутствии титана, ниобия, хрома или ванадия выделяют олово сероводородом из всей навески (стр. 554). При малом содержании олова лучше добавить перед осаждением несколько миллиграммов хлорида свинца в качестве коллектора. Промытый осадок сульфида олова растворяют в соляной кислоте (1:1) и переносят в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл. Из этого раствора отмеривают для последующего восстановления 20 или 40 мл (в зависимости от содержания олова).

Восстановление проводят в конической колбе емкостью 150 мл, закрытой резиновой пробкой с тремя отверстиями (рис. 6). В одно из них вводят делительную воронку с краном, в другое — стеклянную трубку, доходящую до поверхности раствора (через нее пропускают углекислый газ), третье отверстие закрыто стеклянной палочкой. Прибавляют к раствору 1—2 г Pb (в плотных гранулах) и восстанавливают в токе углекислого газа в течение 40 мин. при слабом кипении, а затем охлаждают.

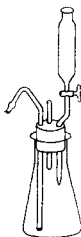


Рис. 6. Прибор для восстановления олова в токе углекислого газа

К охлажденному раствору прибавляют 15 мл фосфомолибдатного реактива (стр. 561), пропускают углекислый газ в течение 5 мин., добавляют 25 мл метилового спирта и держат раствор некоторое время под током углекислого газа; после этого сливают окрашенный раствор в цилиндр с притертой пробкой и разбавляют метиловым спиртом до 60 или 100 мл (в зависимости от интенсивности окраски пробы).

Приготовление холостой пробы

Едкую щелочь с добавкой цинка сплавляют в железном тигле, сплав выщелачивают водой и переносят раствор с осадком в мерную колбу емкостью 100 мл.

Приготовление окрашенного стандарта

Одновременно с пробами готовят стандарт. В прибор для восстановления отмеривают 10 мл стандартного раствора, содержащего в 1 мл 0,0001 г Sn, и прибавляют 10 мл щелочной вытяжки холостой пробы. Нейтрализуют соляной кислотой, прибавляют 2 мл раствора желатинны и при концентрации кислоты 1,8 восстанавливают в тех же условиях, что и пробу, после чего прибавляют 25 мл метилового спирта. Окрашенный раствор помещают в цилиндр с притертой пробкой и разбавляют до 100 мл метиловым спиртом.

1 мл спиртового окрашенного стандарта содержит 0,00001 г Sn.

Приготовление раствора для разбавления стандарта

20 мл щелочной вытяжки холостой пробы нейтрализуют и восстанавливают в тех же условиях, что и пробу, прибавляют раствор желатинны, фосфомолибдатный реактив и 25 мл метилового спирта, после чего переносят в цилиндр и разбавляют спиртом до 100 мл.

Колориметрирование можно производить визуальным или фотоколориметрическим путем. Интенсивность окраски молибденовой сини подчиняется закону Бера до концентраций олова $5 \cdot 10^{-5}$ г/мл.

Колориметрирование визуальным путем. Сравнение окрасок производят в пробирках с меткой на уровне 10 мл. В пробирку помещают 10 мл окрашенного раствора пробы; одновременно отмеривают из бюретки в такие же пробирки 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл окрашенного стандарта, доливают раствором для разбавления до метки 10 мл и перемешивают. Через 3—5 мин. сравнивают окраски, просматривая слой жидкости сверху вниз.

Если окраска пробы не подходит к указанным выше стандартам, берут промежуточные количества стандарта (например 1,5; 2,5 мл и т. д.), до тех пор пока не подберут окраску, совпадающую с пробой.

Если окраска испытуемого раствора интенсивнее окраски раствора, содержащего 5 мл стандарта (т. е. содержание олова выше $5 \cdot 10^{-3}$ г/мл), в пробирку отмеривают 5 мл испытуемого окрашенного раствора и доливают до 10 мл раствором для разбавления. При малых количествах олова (от тысячных долей до 0,02%) для восстановления вместо 20 мл берут 40 мл щелочной вытяжки и выпаривают до 20 мл. Более точные результаты получаются, если колориметрировать такие количества олова в объеме 50 мл (в высоких цилиндрах).

Колориметрировать можно при электрическом свете. Разница в интенсивности синей окраски четко видна на белом экране, освещенном электрической лампой.

Содержание олова вычисляют по формуле

$$\% \text{ Sn} = \frac{cTV_1K_1100}{V_2K_{\text{std}}}$$

где c — объем окрашенного стандарта, взятого для получения окраски, совпадающей с пробой, мл;

T — титр окрашенного стандарта (1 мл стандарта в данном случае содержит 0,00001 г Sn);

V_1 — объем щелочного раствора после сплавления (обычно 100 мл);

V_2 — объем щелочного раствора, взятого для восстановления (обычно 20 или 40 мл);

A_1 — весь объем окрашенного раствора пробы, мл;

A_2 — объем окрашенного раствора пробы, взятого для определения (обычно 10 или 50 мл);

a — навеска, г

Колориметрирование с применением фотоколориметра. Определение производят при красном светофильтре. Градуировочный график строят по стандартным растворам олова на фоне холостой пробы для концентраций от $1 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ г Sn в 1 мл (при кювете 3 см). При более высоких концентрациях раствор пробы следует разбавлять с таким расчетом, чтобы содержание олова соответствовало указанному интервалу концентраций.

Реактивы¹

1 Фосфомолибдатный реактив. Получается смешиванием растворов молибденовой кислоты и фосфата натрия:

а) 2,5 г H_2MoO_4 растворяют в 50 мл 1 н. раствора NaOH и разбавляют до 100 мл 2 н. H_2SO_4 .

б) 0,44 г $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл воды.

Непосредственно перед употреблением смешивают 10 мл раствора а) с 8 мл раствора б) и разбавляют полученную смесь водой до 200 мл.

¹ При данном методе требуются особо чистые реактивы.

2. Стандартный раствор, содержащий 0,0001 г Sn в 1 мл (стр. 518).
3. Метиловый спирт.
4. Водный раствор желатины (свежеприготовленный и профильтрованный) — 1%.
5. Свежеосажденная кремниевая кислота (стр. 553, 558).

3. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

Весовой метод применяют обычно после разложения навески восстановлением в токе водорода с последующим растворением выделившегося металлического олова в соляной кислоте. Иногда олово переводят в раствор сплавлением с последующим осаждением его сероводородом из кислого раствора и превращением сульфида олова в двуокись путем прокаливании.

Весовому определению мешают металлы сероводородной группы, а также вольфрам. При высоком содержании кремниевой кислоты (в бедных рудах) породе приходится обрабатывать плавниковой кислотой.

Необходимость полной очистки осадка олова от посторонних металлов делает весовой метод очень длительным. Кроме того, коллоидный осадок сульфида олова легко захватывает примеси и плохо отмывается. Источником ошибок может быть и летучесть частично образующегося хлорида олова. Поэтому объемное определение олова является не только более скорым, но и более точным методом. Достоинством весового метода является его наглядность, а также то, что в раствор не вводятся посторонние металлы. Поэтому этот метод применяют в тех случаях, когда необходимо определять все компоненты из одной навески, а также при единичных определениях.

Разложение навески восстановлением в токе водорода с последующей отгонкой олова в виде SnCl_4 применяют также при полном анализе богатых оловянных руд и касситерита.

Определение олова без отделения мешающих элементов

Обычно оловянные концентраты не содержат примесей, мешающих определению олова, — поэтому предварительную обработку руды до восстановления, как правило, не проводят.

Содержание олова в концентратах достигает 60–70%. Для уверенности в полном разложении двуокиси олова остаток после растворения металлического олова лучше восстановить вторично. Восстановление, в особенности при высоком содержании олова, следует вести при температуре не выше 600–650°, при более высокой температуре получают крупные корольки, медленно растворяющиеся в соляной кислоте. Растворение корольков олова в соляной кислоте можно производить при нагревании только до тех пор, пока имеется нерастворившееся олово, учитывая летучесть тетрахлорида олова, частично образующегося при окислении двухвалентного олова кислородом воздуха.

Следует также обращать внимание на полноту отмывания осадка сульфида олова от ионов хлора (иначе возможны потери олова при последующем прокаливании).

Ход анализа. Восстановление в токе водорода. Навеску 0,3—0,4 г помещают в лодочку (предварительно прокаленную) так, чтобы верхняя четверть ее была не заполнена. Уплотняют поверхность шпателем, делают бороздки для лучшего проникновения водорода и помещают лодочку (или несколько одновременно) в кварцевую или фарфоровую трубку, которую вставляют в электрическую печь. Трубку закрывают резиновой пробкой, через которую проходит стеклянная трубочка, присоединенная к аппарату Киппа.¹ Другой конец трубки закрывают пробкой, через которую проходит отводная трубочка, снабженная зажимом. Зажим снимают и пропускают в течение 15—20 мин. на холоду ток водорода, чтобы полностью вытеснить из трубки воздух, после чего включают печь. При отсутствии электрической печи трубку с лодочками нагревают газовой горелкой или лампой Бартеля.

Олово восстанавливают при температуре 600—650°. Скорость пропускания водорода составляет 60—70 пузырьков в 1 мин. Восстановление продолжают от 1 до 1,5 час. После этого печь выключают, зажимают отводную резиновую трубочку зажимом и, не закрывая крана аппарата Киппа, дают системе охладиться в атмосфере водорода.

Растворение металлического олова. По охлаждении трубки лодочку вынимают, содержимое переносят возможно позднее в стакан и прибавляют 20—25 мл конц. HCl. При этом сейчас же начинается энергичная реакция растворения металлического олова. Когда реакция на холоду закончится, стакан нагревают на теплой плитке. В концентратах при восстановлении иногда получают крупные корольки олова, растворение которых требует длительного нагревания. Сейчас же после прекращения выделения пузырьков нагревание прекращают.

Лодочку с приставшими частицами олова нагревают отдельно в пробирке с концентрированной соляной кислотой и сливают раствор в стакан, где растворяется основная масса восстановленного олова; затем обрабатывают лодочку кипящей водой и воду также присоединяют к солянокислому раствору. Раствор разбавляют водой и отфильтровывают нерастворимый остаток через плотный фильтр. Остаток промывают водой, подкисленной соляной кислотой, затем водой до удаления хлор-иона. Если остаток значителен, его озоляют в фарфоровом тигле, вновь восстанавливают, растворяют в соляной кислоте, отфильтровывают и объединяют солянокислые фильтраты.

¹ Трубочку соединяют с аппаратом Киппа через склянки Тищенко, одна из которых заполнена перманганатом калия, а вторая — концентрированной серной кислотой. Аппарат Киппа заряжают цинком и серной кислотой.

Осаждение сероводородом и перевод олова в двуокись. Объединенные солянокислые фильтраты, при содержании соляной кислоты 5 : 100, насыщают сероводородом в течение 40 мин. Раствор с осадком сульфида отстаивают на теплой плитке (должен сохраняться запах сероводорода) и через 1—2 часа фильтруют через плотный фильтр (предварительно на фильтр помещают массу из фильтровальной бумаги, разваренной в соляной кислоте). Затем промывают 2—3% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, слабо подкисленным серной кислотой, до удаления хлор-иона. Осадок с фильтром переносят во взвешенный фарфоровый тигель, сушат, озоляют, прокаливают и взвешивают двуокись олова. Прокаленный осадок смачивают концентрированной азотной кислотой, осторожно высушивают и вновь сильно прокаливают до постоянного веса.

Переводный множитель SnO_2 в Sn равен 0,7877.

Определение олова с отделением мешающих элементов

При анализе руд разложению пробы восстановлением в большинстве случаев должно предшествовать отделение примесей. в основном оно производится теми же методами, что и при объемном определении.

Обычно, кроме удаления молибдена и трехвалентного мышьяка, достигается также удаление серы, это особенно важно при наличии свинца Сульфид свинца при обработке азотной кислотой частично переходит в сульфат и остается в нерастворимом остатке вместе с касситеритом В дальнейшем свинец проходит все стадии анализа и может явиться причиной преувеличенных результатов для олова

Наибольшие трудности представляет удаление сурьмы. обычно и обработкой азотной кислотой она не отделяется Если осадок сульфида олова содержит сурьму, лучше озолить его, сплавить и закончить определение олова объемным методом, отделив сурьму металлическим железом Метод разделения сурьмы и олова обработкой сероводородом в присутствии щавелевой кислоты слишком сложен и может применяться только в случае необходимости определить оба металла из одной навески (стр 515).

Ход анализа. Для определения олова при небольшом его содержании (сотые доли процента) берется навеска 5 г, при более высоком содержании 2—3 г Предварительная подготовка складывается из тех же операций, как при объемном анализе (стр. 551). Удаление кремниевой кислоты производят обработкой платиновой кислотой в платиновых чашках (стр 552) К сухому остатку в платиновой чашке прибавляют 5—10 мл конц. HCl , нагревают, разбавляют водой и перенесут содержимое чашки (вместе с осадком) в стакан.

При содержании соляной кислоты 5 : 100 раствор насыщают сероводородом в течение 20—30 мин. Осадку дают отстояться на теплой плитке, фильтруют через плотный фильтр и промывают 2—3% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, слабо подкисленным серной кислотой Далее осадок сушат, озоляют и прокаливают в фарфоровом тигле. По охлаждению осадок смачивают водой, прибавляют около 10 мл HNO_3 и выпаривают до 1—2 мл. Разбавляют раствор водой, фильтруют и промывают осадок водой, подкисленной азотной кислотой Осадок сушат, сжигают и прокаливают в том же тигле Затем восстанавливают остаток в токе водорода, растворяют олово, осаждают сероводородом и переводят в двуокись олова

Взвешенный осадок двуокиси олова проверяют на чистоту Для этого в тигель с осадком прибавляют азотную кислоту, выпаривают до небольшого объема, разбавляют водой, фильтруют и промывают Фильтр с осадком озоляют, прокаливают в том же тигле и взвешивают двуокись олова.

Специальные случаи анализа. Ход анализа меняется в присутствии вольфрама и мышьяка.

Отделение вольфрама. Вольфрам отделяют предварительной обработкой породы азотной кислотой, затем аммиаком или сплавлением с бисульфатом калия (стр. 553). Если солянокислый раствор после восстановления водородом окрашен в голубой цвет, при осаждении олова сероводородом следует добавлять винную кислоту.

Отделение мышьяка. Если мышьяк не полностью удален при обжиге или обработке азотной кислотой, остаток обрабатывают серной кислотой и, не фильтруя, осаждают сероводородом. Осадок сульфидов прокалывают под тягой. Если мышьяк полностью не выгорает, смешивают остаток с серой, прокалывают (стр. 554), выпаривают с азотной кислотой и отфильтровывают. Полученный осадок окисляют и восстанавливают водородом.

IV. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ КАССИТЕРИТА

1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

При полном анализе касситерита (минерала или шлиха, содержащего большое количество олова) необходим предварительный спектральный анализ.

Содержание двуокиси олова в чистом минерале достигает 99% и выше. Обычными примесями касситерита являются соединения кремния, титана, циркония, вольфрама, ниобия, тантала, железа, алюминия и марганца. Если спектральный анализ показал присутствие металлов сероводородной группы, проводят предварительную обработку навески азотной кислотой. Азотнокислую вытяжку анализируют обычными методами.

Независимо от состава примесей, олово определяют из отдельной навески (0,3—0,4 г).

Трудность определения примесей в минерале заключается в том, что их сумма составляет небольшую часть по сравнению с общим количеством олова. Поэтому для определения примесей берут большую навеску, восстанавливают в токе водорода и удаляют основную массу олова выпариванием с соляной кислотой и бромом. Остаток растворяют в соляной кислоте, прибавляют раствор желатины, выделяют кремневую кислоту, отфильтровывают, прокалывают осадок и определяют содержание кремнезема выпариванием с плавиковой и серной кислотами.

Выделение кремневой кислоты растворением пиросульфатного сплава в винной кислоте, часто рекомендуемое в литературе, мы считаем менее надежным, так как в присутствии сульфатов щелочных металлов нельзя быть уверенным в полном отделении кремневой кислоты.

Далее раствор обрабатывают пиридином или аммиаком. Предпочтительно употреблять пиридин, так как он дает хорошо фильтрующийся осадок гидроокисей и обеспечивает полное отделение марганца, кальция и магния. Осадок гидроокисей присоединяют к остатку от кремневой кислоты. Объединенный осадок, содержащий

алюминий, титан, железо, цирконий, ниобий, тантал, возможно вольфрам и остаток олова, анализируют по схеме, описанной ниже.

Недостаток предлагаемой схемы анализа состоит в том, что вольфрам частично переходит в раствор, а частично осаждается с алюминием, ниобием и танталом. Поэтому надежнее определять вольфрам колориметрическим методом из отдельной навески (стр. 819). При значительном его содержании приходится проверять на вольфрам осадки $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ и Al_2O_3 .

2. СХЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В КАССИТЕРИТЕ

Определение примесей производят, в основном, по схеме, предложенной Ю. Н. Книпович (см. вклейку в конце книги).

Разложение пробы и удаление олова

Навеску 2—5 г, в зависимости от количества примесей в минерале, разлагают восстановлением в токе водорода. Остаток растворяют при нагревании в концентрированной соляной кислоте, отфильтровывают нерастворившуюся часть, промывают подкисленной водой, озоляют, вторично восстанавливают и растворяют в концентрированной кислоте. К солянокислому раствору присоединяют первую солянокислую вытяжку и окисляют бромной водой до устойчивого красного окрашивания. Не отфильтровывая нерастворимого остатка, выпаривают раствор досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют 2—3 раза (обычно после 2—3 выпариваний содержание олова в остатке не превышает 0,01—0,02 г).

При удалении тетрахлорида олова следует пользоваться чашками или широкими стаканами, так как скорость его улетучивания зависит в значительной мере от поверхности сосуда.

Определение кремнезема

Остаток после удаления олова смачивают концентрированной соляной кислотой, дают постоять, прибавляют 5 мл 1% раствора желатины и разбавляют горячей водой. Нерастворимый остаток I прокаливают, взвешивают и удаляют кремнезем выпариванием с плавиковой и серной кислотами. По разности в весе определяют содержание кремнезема.

Отделение марганца, кальция и магния

Фильтрат I от кремневой кислоты обрабатывают пиридином. При отсутствии пиридина обработку производят аммиаком в присутствии метилового красного, осадок промывают 2—3 раза водой, содержащей нитрат аммония, растворяют в соляной кислоте и осаждают второй раз аммиаком.

Осаждение пиридином. Раствор нейтрализуют аммиаком до слабокислой реакции, добавляют хлорид аммония (из расчета 3 г на 100 мл раствора), нагревают до кипения, добавляют 20% раствор пиридина до заметного запаха и кроме того еще избыток в 15 мл. Снова нагревают до кипения и оставляют на водяной бане в течение 30—40 мин. до коагуляции осадка, который затем отфильтровывают. В фильтрате II остаются марганец, кальций и магний, которые определяют обычными методами.

Осадок гидроокисей озоляют в фарфоровом или кварцевом тигле (так как этот осадок содержит остаток олова) и присоединяют к остатку в платиновом тигле, полученному после удаления кремневой кислоты.

Отделение олова и железа

Осадок гидроокисей, содержащий алюминий, титан, железо, ниобий, тантал, цирконий, возможно вольфрам и остаток олова, сплавляют с пиросульфатом калия или растворяют в плавиковой и серной кислотах и удаляют фтор выпариванием с серной кислотой; затем растворяют в винной кислоте (1—2 г), насыщают раствор сероводородом, отфильтровывают сульфид олова и отбрасывают. Фильтрат III после отделения олова выпаривают примерно до 30 мл, нейтрализуют аммиаком и насыщают сероводородом. Осадок сульфида железа отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте, окисляют железо азотной кислотой и осаждают в виде гидроокиси, прокалывают, взвешивают Fe_2O_3 или определяют железо колориметрическим методом.

При наличии примесей силикатов, содержащих марганец, последний может находиться в сульфидном осадке вместе с железом. В этих случаях в осадке сульфидов определяют марганец колориметрическим методом.

Выделение ниобия, тантала, титана и циркония

Фильтрат IV после отделения железа выпаривают до удаления сульфида аммония, прибавляют соляную кислоту (до концентрации 1:10) и на холоду действием избытка 6% раствора купферона отделивают ниобий, тантал, цирконий и титан от алюминия. После отстаивания отфильтровывают купфероновый осадок и промывают его 10% раствором HCl , содержащим немного купферона. Удобно фильтровать через фильтр, вложенный в воронку с платиновым конусом, при отсасывании. Осадок, содержащий ниобий, тантал, цирконий и титан, осторожно высушивают на воздушной бане (для этого купфероновый осадок с фильтром заворачивают в другой фильтр и помещают в платиновый тигель так, чтобы фильтр с осадком не касался дна тигля). После этого осадок озоляют и прокалывают.

Определение алюминия

Фильтрат V после отделения ниобия, тантала, циркония и титана купферомом нейтрализуют аммиаком, прибавляют таннин (стр. 715) и после отстаивания фильтруют. Осадок алюминия прокаливают и сплавляют с карбонатом натрия, водную вытяжку отфильтровывают, подкисляют соляной кислотой и осаждают аммиаком. Осадок гидроокиси алюминия отфильтровывают, прокаливают и взвешивают Al_2O_3 . Если руда содержит вольфрам, он может частично перейти в купфероновый фильтрат. Осадок алюминия проверяют на вольфрам колориметрическим методом.

Отделение и определение тантала и ниобия

Прокаленный купфероновый осадок обрабатывают плавиковой и серной кислотами и удаляют фтор выпариванием с серной кислотой. Затем прибавляют серную кислоту и выпаривают почти до суха. Для отделения ниобия и тантала сульфатный остаток обрабатывают 1% раствором таннина в 5% растворе HCl. После кипячения и отстаивания на теплой плитке осадок VI, содержащий ниобий и тантал, фильтруют и промывают тем же раствором таннина, разбавленным 2 ч. воды, прокаливают и взвешивают сумму пятиокисей ниобия и тантала.

При значительном содержании титана в пробе осадок суммы пятиокисей ниобия и тантала проверяют на титан. В случае присутствия вольфрама осадок испытывают на вольфрам колориметрическим методом.

Определение циркония и титана

Фильтрат VI от суммы пятиокисей ниобия и тантала нейтрализуют аммиаком до слабокислой реакции, добавляют ацетат аммония и таннин, нагревают, дают отстояться (лучше оставить на ночь) и отфильтровывают осадок циркония и титана. Прокаливают и взвешивают сумму $ZrO_2 + TiO_2$. Сумму двуокисей циркония и титана сплавляют с пиросульфатом калия, растворяют сплав в серной кислоте, разбавляют водой и колориметрируют титан с перекисью водорода. После сравнения с величиной суммы $ZrO_2 + TiO_2$ либо осаждают в малом объеме (~ 25 мл) цирконий в виде фосфата или фениларсена (стр. 770), либо определяют его колориметрическим способом.

V. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ОЛОВЯННЫХ РУД

Для фазового анализа оловянных руд применяются различные методы.

По методу Хирша [1] станин растворяют в царской водке. Олово выделяют аммиаком вместе с гидроокисью железа, затем

осаждают его сероводородом и после озоления и сплавления осадка определяют объемным путем. Метод этот крайне громоздок.

Метод В. В. Доливо-Добровольского и Ю. В. Клименко [7] основан на растворении станина кипячением навески руды с соляной кислотой в присутствии окислителей с последующим объемным определением олова.

Проведенное нами исследование этого метода показало, что его можно применять в том случае, если вести кипячение с соляной кислотой и окислителем в колбах с обратным холодильником, так как без этой предосторожности наблюдаются заметные потери олова.

Как показали работа Ю. Н. Книпович [10] и наши позднейшие исследования, в зонах окисления сульфидных руд нередко наблюдаются коллоидные окисленные соединения олова, легко растворимые в кислотах. Содержание таких растворимых форм олова в рудах может достигать нескольких процентов. В большинстве случаев эти формы не поддаются определению оптическими методами. При фазовом анализе упомянутым выше методом все растворимые формы будут отнесены к сульфидному олову.

Нами предложен [36] метод фазового анализа, позволяющий определять отдельно содержание касситерита, станина и окисленных коллоидных соединений олова. Метод основан на обработке руды серной кислотой различных концентраций. Разбавленная серная кислота (1:3) извлекает коллоидные соединения олова, а станин растворяется только при нагревании с концентрированной серной кислотой; касситерит определяют из нерастворимого остатка после обработки руды концентрированной серной кислотой.

Содержащиеся в руде цветные металлы при обработке кислотами также переходят в раствор. Молибден и большая часть меди отделяются при осаждении олова аммиаком (совместно с железом). Оставшаяся часть меди, а также мышьяк, сурьма и другие металлы осаждаются металлическим железом при последующем восстановлении олова.

Следует отметить, что все приведенные выше методы дают преувеличенные результаты для растворимых форм олова, если руда содержит «деревянистое» олово, так как последнее отчасти растворяется в кислотах. То же относится к землистым формам вторичного касситерита.

Ниже приводится ход анализа предложенным нами методом. Определение можно выполнить либо из одной навески, либо определять в одной навеске содержание легкорастворимых коллоидных соединений олова, в другой — сумму коллоидных соединений и станина, а в нерастворимом остатке — касситерит.

Определение содержания легкорастворимых коллоидных соединений олова

Навеску 0,5—2,0 г помещают в стакан, прибавляют 30—40 мл H_2SO_4 (1 : 3), накрывают стакан часовым стеклом и нагревают в течение 1 часа при слабом кипении, сохраняя постоянный объем раствора. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают. К фильтрату приливают раствор перманганата калия до розовой окраски для окисления железа и сейчас же осаждают аммиаком олово вместе с другими гидроокисями. Если в руде мало железа, добавляют 2 мл 25% раствора FeCl_3 . После отстаивания раствор пропускают через быстро фильтрующий фильтр, а осадок промывают 2—3% раствором NH_4Cl , содержащим аммиак. Осадок смывают с фильтра обратно в стакан, растворяют в соляной кислоте и переносят раствор в колбу для восстановления. Приставшие к фильтру частицы осадка растворяют в разбавленной соляной кислоте. Раствор нейтрализуют аммиаком до появления мути, муть растворяют в соляной кислоте, добавляют соляную кислоту до концентраций 1 : 8 и восстанавливают олово железом, как указано выше (стр. 556).

Определение содержания станнина¹

Навеску 0,5—2,0 г нагревают с 20 мл конц. H_2SO_4 в течение 1 часа при температуре выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают и осторожно вливают в стакан, содержащий 50—70 мл воды; туда же тщательно переносят нерастворимый остаток. Далее окисляют раствор перманганатом калия и осаждают гидроокиси аммиаком, если надо с добавкой хлорного железа. Отфильтрованный и промытый осадок растворяют в соляной кислоте. Нерастворимый остаток, содержащий касситерит, отфильтровывают через небольшой плотный фильтр, промывают сначала соляной кислотой, а затем водой. Оба фильтра сохраняют. В фильтрате восстанавливают и определяют олово.

При этой обработке в раствор переходят все растворимые соединения олова (сульфиды и коллоидные окисленные соединения). Для определения станнина из полученной величины процентного содержания олова вычитают содержание олова, извлеченного разбавленной серной кислотой (1 : 3).

Если все три формы олова определяются из одной навески, начинают с определения содержания коллоидных соединений олова обработкой серной кислотой (1 : 3). Нерастворимый остаток смывают с фильтра обратно в стакан, фильтр с приставшими частицами осторожно озоляют и золу присоединяют к основному осадку. Раствор выпаривают досуха, остаток обрабатывают концентрированной серной кислотой. Если раствор чернеет (от органического вещества

¹ Со станнином частично переходят в раствор некоторые формы вторичного касситерита.

фильтра), его окисляют на холоду перманганатом калия до розовой окраски. После этого определяют станинн.

Определение содержания касситерита

Касситерит определяют из нерастворимого остатка после обработки концентрированной серной кислотой. Фильтр после растворения осадка гидроокисей и фильтр, содержащий остаток, нерастворимый в соляной кислоте, сушат и озоняют. Остаток сплавляют и определяют олово объемным методом.

Если для восстановления олова применяют не железо, а свинец или алюминий, то для отделения цветных металлов, переходящих в кислотную вытяжку, приходится вводить дополнительную операцию — выделение их в осадок в виде металлов при помощи железа (стр. 555).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П., Лисицын В. И. Определение олова химическим путем в полевых и лабораторных условиях. Госгеолиздат, 1942.
2. Бетехтин А. Г. Станинн. Сборник «Минералы СССР». Изд. АН СССР, 1940.
3. Бойко В. К. Бюллетень ВИМС, № 9, 13 (1948).
4. Борнеман-Старынкевич И. Д. ДАН СССР, XXIV, № 4, 355 (1939).
5. Быкова В. С. Зав. лаб., IX, 1193 (1940).
6. Григорьев И. Ф., Доломанова Е. И. Станинн и продукты его изменения. Труды Минералогического музея АН СССР, вып. 4 (1952).
7. Долюпо-Добровольский В. В., Клименко Ю. В. Рациональный анализ руд. Металлургиздат, 1947.
8. Исаков П. М. ЖОХ, XVI, № 12, 1975 (1946).
9. Карабаш А. Г. Зав. лаб., VI, 366 (1937).
10. Книпович Ю. Н. Записки Всероссийского минералогического общества, XXV, 145 (1946).
11. Кузнецов В. И. Зав. лаб., XI, 743 (1946).
12. Лисицын В. И. Бюллетень ВИМС, № 1, 16 (1947).
13. Лурье Ю. Ю., Троицкая М. И. Зав. лаб., V, 809 (1936); VI, 153 (1937).
14. Назаренко В. А., Шварцбург Л. Е., Соффеинман И. А. Зав. лаб., № 4, 387 (1949).
15. Покровская Т. Л. Зав. лаб., XI, 363 (1945).
16. Попов М. А. Полевые методы химического анализа. Госгеолиздат 1950, стр. 112.
17. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. ОНТИ, 1936.
18. Тананаева Н. А., Лоцманова М. И. Ж. анал. хим., I, 206 (1946).
19. Фалесв П. В. Зав. лаб., № 12, 1422 (1948).
20. Файнберг С. Ю., Кедрова Ю. К. Зав. лаб., № 5, 624 (1950).
21. Чуенко Л. И. Бюллетень ВИМС, № 4, 1 (1952).
22. Чуенко Л. И. Бюллетень ВИМС, № 1, 18 (1953).
23. Шидов Е. А. Зав. лаб., XI, 1 (1945).
24. Шербов Д. П. Бюллетень ВИМС, № 1—2, 24 (1951).
25. Clarke F. W. Chem. News, 21, 124 (1870).
26. Clarke F. W. Analyst, 56, 171 (1931).
27. Kallmann S. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 166 (1943).

АЛЮМИНИЙ И ЕГО РУДЫ

Алюминий принадлежит к наиболее распространенным элементам земной коры и входит в состав большинства пород. Методы определения алюминия в разных видах минерального сырья разбираются в соответствующих разделах (определение алюминия в силикатных породах см. раздел «Силикаты», методы прямого определения малых количеств алюминия см. разделы «Железо и его руды» и «Фосфаты»). В настоящем разделе мы касаемся методов анализа трудноразлагаемых безводных окислов алюминия и алюмосиликатов, а также пород, содержащих гидратированные окислы алюминия (бокситы).

1. АНАЛИЗ БОКСИТОВ

1. АНАЛИЗ БОКСИТОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ХРОМА

Бокситы представляют собой породы, основными минералами которых являются гидратированные окислы алюминия. К последним относятся *диаспор* (моногидрат состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и его полиморфная модификация *бемит* и тригидрат — *гидраргилит* или *сиббсит*. В зависимости от степени гидратированности окисла алюминия различают и типы бокситовых пород — моногидратные, тригидратные и бокситы смешанного характера. Содержание окиси алюминия в бокситовых породах колеблется в широких пределах — от 36% в бедных породах до 80% в богатых.

Обычным спутником алюминиевых минералов в бокситах являются окислы железа — чаще в форме гидратов (гетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), а иногда и безводные (гематит Fe_2O_3). Содержание Fe_2O_3 в различного типа бокситах колеблется в еще более широких пределах — от долей процента до 30—36%.

Бокситы всегда содержат силикаты (каолинит, хлориты, аллофан, галлуазит и т. д.), которые являются с технологической точки зрения вредными компонентами. Содержание кремнезема колеблется от долей процента в высокосортных бокситах до десятков процентов в низкосортных. Содержание диоксида титана достигает в отдельных случаях 4—5% (преимущественно в форме рутила). Иногда бокситы содержат значительные количества кальцита; чаще, однако, содержание кальция мало. Вода входит в состав породы как в качестве конституционной (10—30%), так и гигроскопической. Бокситы некоторых месторождений содержат значительные количества хрома.

В соответствии с указанными особенностями состава бокситовых пород основными компонентами, подлежащими аналитическому определению, не считая гигроскопической и конституционной воды, являются: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , CaO .

Наряду с перечисленными основными составляющими, бокситы содержат ряд аксессуарных минералов в незначительных и очень малых количествах. К ним относятся пирит, фосфаты (вероятно железа), циркон, ряд силикатов, содержащих щелочи (слюды, полевые шпаты), кианит, ставролит и т. д. В связи с этим полный анализ бокситовой породы включает ряд элементов, не вошедших в приведенный выше перечень: серу, фосфор, марганец, магний, щелочные металлы и т. д.

С аналитической точки зрения существенно отношение алюминиевых минералов бокситовых пород к кислотам: в то время как моногидраты окиси алюминия трудно поддаются действию кислот, тригидраты растворяются в кислотах значительно легче. С этим связан выбор метода разложения породы.

Схема технического анализа боксита

Основная навеска служит для определения кремнезема, окиси алюминия, железа и титана.

Если боксит принадлежит к типу гидратов, разлагаемых кислотами (глинозем породы представлен тригидратным минералом), навеску (порядка 1 г) разлагают кислотной смесью и отделяют остаток, не растворимый в кислотах. Часто остаток условно принимают за кремнезем. Однако правильнее устанавливать содержание кремнезема по разности веса осадка до и после обработки его плавиковой и серной кислотами. Остаток после обработки плавиковой кислотой целесообразно перевести в раствор и присоединить к основному раствору.

Если боксит принадлежит к типу трудно разлагаемых кислотами, основную навеску лучше сплавить и выделить кремневую кислоту после разложения сплава.

В обоих случаях полученный раствор, заключающий все компоненты породы, кроме кремнезема, собирают в мерную колбу и из аликвотных частей раствора производят определение суммы полуторных окислов, окиси железа и окиси титана. Сопоставление этих данных позволяет установить по разности содержание окиси алюминия.

Из особых навесок производят определения окиси кальция, серы и фосфора. Кальций можно определить также из фильтрата после отделения полуторных окислов, особенно если содержание его достаточно велико.

Из отдельной навески определяют и величину потери при прокаливании, в которую входят вода, двуокись углерода (если имеются карбонаты) и органические вещества, а также сера пирита.

Следует подчеркнуть, что расчет анализа производится в процентах к навеске, высушенной при 120—130°.¹

¹ В соответствии с ГОСТ 992—51.

Определение гигроскопической воды

Определение производится либо высушиванием большой навески (150—200 г) при 120—130° до постоянного веса, причем для дальнейшего анализа берутся навески высушенного материала, либо высушиванием в тех же условиях небольшой навески (1 г) в бюксе до постоянного веса. В последнем случае проба для определения влажности должна отбираться одновременно с навесками для других определений.

Если влажность определена из отдельной навески, а другие определения сделаны из воздушно-сухого материала, то для пересчета результатов анализа на высушенную навеску необходимо умножить найденные цифры на дробь $\frac{100}{100 - \frac{q}{100} \text{ влажности}}$.

Разложение навески кислотами и определение кремнезема¹

Навеску тонкоизмельченной породы (высушенной предварительно при 120—130° или воздушно-сухой) помещают в фарфоровую чашку диаметром 12 см или в стакан емкостью 200—250 мл, покрывают часовым стеклом и приливают 60 мл смеси кислот.² Чашку (стакан) помещают на песчаную баню или электрическую плитку и медленно выпаривают раствор до объема около 5 мл. Обильное выделение паров серной кислоты должно продолжаться не менее 15—20 мин.

При этом необходимо следить, чтобы пленки сульфатов смачивались жидкостью и не высыхали по краям, так как последующий перевод в раствор высохших солей был бы затруднен. Рекомендуемое иногда выпаривание лишь до появления паров серной кислоты или выдерживание при температуре выделения паров в течение 5 мин. не обеспечивает, по опыту лаборатории ВСЕГЕИ, полного разложения породы; поэтому мы считаем минимальным сроком выдерживания 15 мин. при обильном выделении паров серной кислоты.

Далее чашку (стакан) с раствором охлаждают и приливают сразу, одной порцией, 100—150 мл холодной воды; если порода содержит много кальция,³ количество воды увеличивают до 200—250 мл. Раствор перемешивают и нагревают на плитке в течение часа, следя за тем, чтобы температура не превышала 80—90° и чтобы сульфаты полностью растворились.

¹ Рекомендуемый вариант методики разложения навески и определения кремнезема разработан и проверен на практике в лаборатории ВСЕГЕИ. От методики ГОСТ 992—51 он отличается несколько иным составом смеси кислот и продолжительностью выпаривания с серной кислотой.

² Смесь кислот готовится следующим образом. К 1 л воды при перемешивании осторожно приливают 450 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,84); после охлаждения раствора к нему прибавляют 535 мл HCl (уд. вес 1,19) и 45 мл HNO_3 (уд. вес 1,4).

³ Так как кальций встречается почти исключительно в виде карбоната, то указанием на его присутствие является выделение углекислого газа при обработке пробы соляной кислотой.

Горячий раствор пропускают через фильтр диаметром 11 см (белая лента) и собирают фильтрат в мерную колбу емкостью 500 мл. Фильтр с осадком промывают горячей водой, а после высушивания помещают во взвешенный тигель; фильтр озоляют и прокаливают осадок при температуре не ниже 900° до постоянного веса. Рассчитывают процент нерастворимого остатка, который иногда принимают за процент кремнезема (при правильно проведенной операции разложения для бокситов гидрагилитового типа ошибка будет невелика).

Однако правильнее сжигать фильтр с осадком в платиновом тигле и после прокаливания и взвешивания обрабатывать осадок несколькими каплями серной кислоты (1:1) и 5—7 мл HF. Осторожным нагреванием удаляют кислоты, прокаливают тигель с остатком и взвешивают, рассчитывая содержание кремнезема по разности весов до и после обработки плавиковой кислотой. Остаток окислов в тигле после обработки плавиковой кислотой сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия, растворяют сплав в воде, подкисленной серной кислотой, и присоединяют полученный раствор к основному фильтрату.

Разложение навески сплавлением и определение кремнезема¹

Разложение сплавлением применяется при анализе бокситов диспорового типа, весьма трудно поддающихся действию кислот.

Навеску 1 г тонкоизмельченной породы помещают в платиновый тигель, перемешивают с 15-кратным количеством пиросульфата калия и сплавляют на горелке или в муфельной печи вначале при возможно более низкой температуре. Под конец температуру поднимают до красного каления (~800°) и при этой температуре выдерживают до получения прозрачного сплава (стр. 582). Затем тигель переносят в фарфоровую чашку и при нагревании растворяют сплав в смеси 50 мл воды и 30 мл H₂SO₄ (1:1). Когда сплав отстанет от стенок, тигель вынимают и обмывают водой. Раствор выпаривают на горячей плитке или песчаной бане до выделения густых паров серной кислоты, выдерживая при этой температуре в течение 10 мин. Затем чашку с раствором охлаждают и дальнейший анализ ведут так же, как при разложении навески кислотами.

Определение суммы окислов (Al₂O₃ + Fe₂O₃ + TiO₂)²

Остаток после определения кремнезема сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия. Сплав растворяют в воде, подкисленной несколькими каплями разбавленной серной кислоты, и присоединяют к основному раствору; последний разбавляют водой до определенного объема и тщательно перемешивают.

Пипеткой переносят 100 мл раствора в стакан емкостью 250—300 мл, прибавляют несколько капель азотной кислоты, 5 капель

¹ В соответствии с ГОСТ 992—51.

² То же.

раствора метилового красного¹ и нагревают до кипения. Далее в горячий раствор прибавляют 10% раствор NH_4OH до перехода розовой окраски в оранжевую и добавляют еще несколько капель осадителя. Смесь нагревают до кипения, дают недолго отстояться, фильтруют осадок и промывают горячим 2% раствором NH_4NO_3 . Если боксит содержит кальций, осадок гидроокисей необходимо пересадить;² для этого надо растворить осадок в разбавленной соляной кислоте и после непродолжительного нагревания обработать аммиаком³ так же, как в первый раз. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр и промывают 2% раствором NH_4NO_3 .

Влажный фильтр с промытым осадком подсушивают в термостате, помещают во взвешенный фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают осадок при высокой температуре (не менее 1000° , лучше 1200°) в течение 60 мин. в первый раз и в течение 10—15 мин. во второй раз. Осадок, прокаленный при температуре ниже 1200° , гигроскопичен, что необходимо учитывать при взвешивании.

Объемное определение алюминия в бокситах⁴

Объемный оксихинолиновый метод определения алюминия описан ниже (стр. 583). При анализе бокситов применяется несколько иная подготовка раствора для осаждения алюминия оксихинолином: навеску боксита сплавляют с едкой щелочью и сплав выщелачивают водой. После двукратного сплавления весь алюминий переходит в водную вытяжку, а железо и титан остаются в осадке. Этот метод можно применять и при анализе силикатных пород.

Навеску боксита 0,5 г помещают в железный или никелевый тигель, прибавляют 5—7 г плавленого NaOH и, постепенно повышая температуру, сплавляют до получения однородной массы. Затем сплав дают растечься тонким слоем по стенкам тигля и охлаждают. Тигель со сплавом помещают в стакан и выщелачивают холодной водой. После разложения сплава вынимают тигель, обмывают его горячей водой и кипятят раствор с осадком. Далее раствор отфильтровывают в мерную колбу емкостью 250 мл, а осадок озоляют и снова сплавляют. После повторного выщелачивания раствор отфильтровывают в ту же колбу, а осадок отбрасывают. Раствор разбавляют водой до 250 мл и перемешивают. Часть раствора отфильтровывают через сухой фильтр в сухую посуду; в аликвотной части раствора (50—100 мл) осаждают и определяют алюминий так же, как при анализе корунда.

¹ 0,1% спиртовой раствор. При высоком содержании железа лучше пользоваться 0,5% раствором бромтимолового синего, дающего более резкий переход окраски.

² По ГОСТ 982—51 пересаживание применяют только для бокситов анасиро-бокситового типа. Температура прокаливания 1100° .

³ Аммиак не должен содержать карбонатов, для чего рекомендуется применять его свежеперегнанным.

⁴ Проверка метода выполнена Е. Н. Барановой.

Определение окиси железа

Для определения железа берется аликвотная порция основного раствора в 100 мл. Если содержание железа значительно, оно определяется объемным хроматометрическим методом после восстановления хлоридом олова или металлическим висмутом. Оба варианта объемного определения описаны в разделе «Железо и его руды».

Если содержание железа не превышает 10%, можно определять его колориметрическим методом по окраске комплексного соединения трехвалентного железа с сульфосалициловой кислотой (стр. 347).

Для определения железа в бокситах днаспорового типа отбирают пипеткой 100 мл фильтрата после выделения кремневой кислоты и осаждают аммиаком¹ сумму гидроокисей. Осадок промывают 0,5% раствором NH_4Cl , растворяют в горячей разбавленной соляной кислоте (1:1) и определяют железо объемным методом.

Определение титана

Титан определяют в аликвотной части раствора после отделения кремневой кислоты.

Определение производят колориметрическим методом с применением колориметра или фотоколориметра (стр. 753). При отсутствии колориметра² берут два одинаковых по размеру и цвету стекла цилиндра емкостью 100 мл с притертыми пробками. Один из цилиндров наполняют до 50 мл анализируемым раствором, во второй вливают 50 мл 5% H_2SO_4 . Далее в оба цилиндра добавляют по 2 мл H_3PO_4 (уд. вес 1,7), по 2 мл 3% раствора H_2O_2 и перемешивают. Во второй цилиндр для сравнения приливают из микробюретки стандартный раствор соли титана до уравнивания окраски обоих растворов.

Содержание двуокиси титана вычисляют по формуле

$$\% \text{TiO}_2 = \frac{VT_{500} \cdot 100}{a_{500}} = \frac{VT_{1000}}{a}$$

где V — объем стандартного раствора соли титана, мл;

T — оптр стандартного раствора по TiO_2 ;

a — навеска (основная), г;

Р е а к т и в ы

1 Фосфорная кислота — уд. вес 1,7.

2 Перекись водорода — 3% водный раствор.

3 Стандартный раствор титана (стр. 755).

¹ Операция осаждения суммы гидроокисей аммиаком проводится для отделения от платины, введенной при сплавлении навески в платиновом тигле.

² В соответствии с ГОСТ 992—51.

Определение закиси железа

Навеску боксита 0,5—1,0 г помещают в плоскодонную колбу, приливают 10—20 мл свежепрокипяченной воды и пропускают ток углекислого газа. Затем прибавляют 20 мл конц. HCl и одновременно 3—4 г NH_4F или 3—5 мл HF . Содержимое колбы нагревают и при слабом кипении пропускают углекислый газ до полного разложения пробы, ссылая, однако, за тем, чтобы количество жидкости в колбе не уменьшилось (вследствие испарения) больше, чем на половину.

После разложения пробы раствор охлаждают до комнатной температуры, продолжая пропускать углекислый газ. Затем приливают в колбу 100—150 мл свежепрокипяченной воды и 25 мл насыщенного раствора H_2BO_3 , прибавляют смесь фосфорной и серной кислот и титруют двувалентное железо бихроматом калия в присутствии дифениламина (стр. 303).

Определение окиси кальция

Для определения окиси кальция может быть использован фильтрат после отделения аммиаком гидроокисей алюминия, железа и титана.

При малом содержании кальция в боксите определение ведут из отдельной навески. После разложения навески соляной кислотой, не отделяя нерастворимого остатка, производят осаждение аммиаком суммы гидроокисей. В полученном фильтрате осаждают кальций оксалатом аммония и далее определяют его содержание объемным или весовым методом (стр. 92).

Поскольку в бокситовых породах кальций содержится преимущественно в форме кальцита и лишь небольшая часть его может принадлежать к силикатам, неразлагаемым кислотами, практически можно ограничиться определением «карбонатного» кальция. Лаборатория ВСЕГЕИ применяет для ускоренного определения карбонатного кальция метод, проверенный на большом аналитическом материале и дающий достаточно точные результаты. По этому методу кальций определяют из отдельной навески, разлагаемой соляной кислотой. Не отделяя нерастворимого остатка, вводят избыток щавелевой кислоты, комплексно связывающей алюминий, железо и титан. Далее, нейтрализуя раствор аммиаком, осаждают оксалат кальция. Определение ведут следующим образом.

Навеску породы 0,5—1,0 г помещают в стакан емкостью 250—300 мл, смачивают водой, приливают 10—15 мл конц. HCl и нагревают. После разложения навески раствор выпаривают до небольшого объема, разбавляют горячей водой до 70—100 мл, нагревают до кипения, приливают 25 мл горячего насыщенного раствора оксалата аммония и 50 мл горячего насыщенного раствора щавелевой кислоты. Горячий раствор нейтрализуют аммиаком (из бюретки) в присутствии метилового оранжевого (в окрашенных растворах — ме-

тилового красного) при сильном помешивании стеклянной палочкой. При появлении осадка прибавление аммиака прекращают, продолжая энергично перемешивать раствор в течение 1—2 мин. Затем вновь прибавляют аммиак по каплям при помешивании до перехода окраски раствора в желтую.

Стакан с осадком оставляют стоять в течение 20 мин. без нагревания. Затем осадок быстро отфильтровывают и промывают 2% раствором NH_4OH , каждый раз давая полностью стекать промывной жидкостью. Количество промывных вод обычно не превышает 100 мл. Осадок с фильтра смывают водой в стакан, в котором велось осаждение, и промывают фильтр горячей разбавленной серной кислотой. К осадку и промывной жидкости прибавляют серную кислоту (из расчета 10 мл конц. H_2SO_4 на каждые 100 мл раствора), нагревают до $70-80^\circ$ и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до слаборозовой окраски, не исчезающей в течение 2 мин.

Определение потери при прокаливании

Для определения потери при прокаливании навеска 1 г помещается во взвешенный фарфоровый тигель и осторожно нагревается на слабом огне с постепенным повышением температуры до 1000° . Достаточно 30—45 мин. прокалывания. После взвешивания необходимо повторить прокалывание при высокой температуре в течение 15 мин. до постоянного веса.

Если для определения потери при прокаливании была взята навеска воздушно-сухой породы, результаты пересчитывают на навеску, высушенную при 120° .

Определение содержания прочих компонентов

Определение окиси магния производится в фильтрате после выделения кальция. Магний определяют весовым методом в виде фосфата (стр. 95).

Определение марганца производится в растворе после отделения кремневой кислоты колориметрическим методом (стр. 367).

Определение щелочных металлов производится из отдельной навески, разложившей спеканием с карбонатом кальция и хлоридом аммония (стр. 102).

Определение серы производится из отдельной навески, разложившей сплавлением или спеканием (стр. 177).

2. АНАЛИЗ БОКСИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХРОМ

При высоком содержании хрома обычный ход анализа бокситов становится непригодным. При кислотном методе разложения хромсодержащие минералы бокситовых пород обычно разлагаются полностью, но при длительном выпаривании с серной кислотой хром

дает труднорастворимые основные сульфаты, попадающие в осадок кремневой кислоты и искажающие результаты анализа. Выделение полуторных окислов также усложняется в присутствии больших количеств хрома.

По опыту лаборатории ВСЕГЕИ наиболее удобным является удаление хрома из раствора в виде хлористого хромилла. Хром определяют из отдельной навески, разложившей сплавлением с едкой щелочью и окислителем или спеканием со смесью соды и окиси магния. Ниже приводятся две схемы анализа, разработанные нами [36] для бокситов с большим и малым содержанием хрома.

Анализ бокситов с большим содержанием хрома

Разложение пробы и удаление хрома. Навеску боксита разлагают смесью кислот и выпаривают до появления густых паров серной кислоты. Осадок охлаждают, приливают к нему 5 мл конц. H_2SO_4 , 10 мл $HClO_4$ (уд. вес. 1,54) и удаляют хром в виде хлористого хромилла (стр. 397). Осадок отфильтровывают и определяют кремнезём. Фильтрат переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляют водой до метки.

Определение суммы полуторных окислов. Определение производят из аликвотной части раствора объемом 100 мл. К раствору добавляют 10 мл HCl (1 : 1) и далее ведут обычный анализ боксита.

Следует внести поправку на содержание хрома, оставшегося после отгонки хлористого хромилла. Для этого прокаленный осадок сплавляют с содой и селитрой в платиновом тигле или же переносят осадок в железный тигель и сплавляют его с едкой щелочью и окислителем. Сплав выщелачивают водой, отфильтровывают нерастворимый остаток, а в водной вытяжке определяют хромат колориметрическим методом.

Определение железа. Определение можно произвести из аликвотной части фильтрата после выделения кремневой кислоты. В этом случае необходимо предварительно осадить аммиаком сумму полуторных окислов, затем растворить осадок в соляной кислоте, восстановить и титровать железо, как обычно.

Лучше определять железо из нерастворимого остатка от водной вытяжки после спекания навески для определения хрома (стр. 385).

Определение титана. Титан определяют из аликвотной части фильтрата от кремневой кислоты или из нерастворимого остатка от водной вытяжки после спекания. Для определения железа и титана остаток растворяют в соляной кислоте, раствор переводят в мерную колбу и делят пополам. Солянокислый раствор, предназначенный для определения титана, переводят в сернокислый добавлением 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпариванием до появления паров серной кислоты; затем колориметрируют титан как обычно. В другой половине раствора определяют железо восстановлением хлористым оловом или висмутом.

Определение кальция. Кальций можно определить из фильтрата после выделения полуторных окислов.

Определение хрома. Хром определяют объемным методом из отдельной навески, разложенной спеканием со смесью соды и окиси магния или сплавлением с перекисью натрия и карбонатом калия-натрия (стр. 387).

Мы особенно рекомендуем метод разложения навески спеканием, так как из этой же навески удобно определять железо и титан. Однако в этом случае следует предварительно проверить тигли на содержание титана спеканием холостой пробы.

Анализ бокситов с малым содержанием хрома

Пробы, содержащие до 1% Cr_2O_3 , могут быть переведены в раствор без применения хлорной кислоты.

Навеску боксита разлагают смесью кислот и выпаривают досуха. По охлаждении нерастворимый остаток заливают 10 мл HCl (1:1), разбавляют водой, нагревают до кипения и отфильтровывают. Нерастворимый остаток должен иметь белый цвет. Если он имеет зеленоватый оттенок, что обуславливается нерастворившимися основными сульфатами хрома, его смывают в стакан, прибавляя 10—15 мл H_2SO_4 (1:1) и кипятят, добавляя персульфат аммония для окисления хрома и перевода его в раствор. Остаток отфильтровывают, прокалывают и в дальнейшем ведут анализ как обычно.

При нагревании с соляной кислотой хром полностью восстанавливается до трехвалентного и осаждается аммиаком вместе с полуторными окислами.

Определение хрома производится из отдельной навески объемным или колориметрическим методом. В последнем случае навеску можно сплавить также с едким натром и селитрой в железном тигле (стр. 385).

Можно также определять хром из осадка полуторных окислов.

В остальном анализ не отличается от обычного анализа бокситов.

II. АНАЛИЗ БЕЗВОДНЫХ ОКИСЛОВ АЛЮМИНИЯ И ТРУДНОРАЗЛАГАЕМЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

К трудноразлагаемым алюмосодержащим минералам относятся окислы алюминия и некоторые алюмосиликаты.

Корунд (Al_2O_3), иногда содержащий в небольшом количестве железо, титан и хром и отличающийся очень большой твердостью, исключительно устойчив по отношению к химическим агентам. Встречается совместно с богатыми алюминием минералами (андалузит, силлманит), а также с рутилом и окислами железа. При гидротермальных процессах корунд иногда подвергается гидратации, превращаясь в диаспор ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Наждаки представляют собой мелкозернистые корундовые породы, содержащие окислы железа, кварц и другие минералы.

Шпинели имеют общую формулу $RORO_3$, где $R = Mg, Zn, Be, Fe$ (II); $R^I = Al, Cr, Fe$ (III). Богатые алюминием минералы группы шпинелей отличаются высокой твердостью и большой устойчивостью по отношению к химическим агентам. Из них отметим собственно *шпинель* ($MgO \cdot Al_2O_3$), иногда содержащую железо, и *хризоберилла* ($BeO \cdot Al_2O_3$). Анализ хризоберилла приведен в разделе «Бериллий».

Дистен (кнанит), *андалузит* и *силлиманит* имеют общую формулу $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и различаются по своим структурным особенностям.

Все перечисленные минералы при выветривании горных пород переходят в россыпи.

1. РАЗЛОЖЕНИЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД

Кислоты, в том числе и плавиковая, не разлагают окислов алюминия или разлагают их не полно. Сплавление с содой приводит лишь к частичному разложению (корунд) или требует очень тонкого измельчения и длительного сплавления пробы при высокой температуре. Наиболее эффективными плавнями являются смесь соды и буры и пиросульфат калия.

Сплавление с бурой и содой. Навеску сплавляют в платиновом тигле с 8—10-кратным количеством смеси соды и плавеной буры (2:1) с добавкой 0,1 г калиевой селитры; сверху насыпают еще слой смеси соды и буры (1 г на навеску 0,5 г). Сплавление начинают при невысокой температуре, затем постепенно повышают температуру до 900° и сплавляют в течение 40—60 мин., после чего дают сплаву растечься по стенкам. Если при последующем растворении сплава в кислоте остаются тяжелые хрустящие при надавливании частицы, — сплавляют заново или отфильтровывают нерастворимый остаток и вновь сплавляют его с 1 г смеси в течение 10—15 мин.

Сплавление с пиросульфатом калия. Навеску смешивают с 10-кратным количеством пиросульфата калия и сплавляют в кварцевом, фарфоровом или платиновом тигле на возможно меньшем пламени (только до расплавления массы). Если масса затвердевает, следует охладить смесь и добавить несколько капель концентрированной серной кислоты. Под конец температуру повышают до темнокрасного каления. Обычно сплавление продолжается не меньше часа. Если при последующем растворении сплава в кислоте остаются неразложенные частицы породы, их отфильтровывают и повторяют сплавление.

Для выделения кремневой кислоты раствор сплава выпаривают с серной кислотой до появления паров.

Сплавление с пиросульфатом калия не рекомендуется для проб, содержащих силикаты. В этих случаях следует либо применять

сплавление навески с бурой, либо после сплавления навески с содой (или с содой и селитрой) выделять кремневую кислоту и после удаления кремнезема плавиковой и серной кислотами сплавлять остаток с пиросульфатом калия.

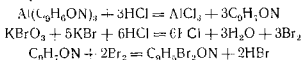
2. АНАЛИЗ КОРУНДА

Определение кремнезема. Навеску 0,3—0,5 г сплавляют со смесью соды и буры (2:1) с добавкой селитры, как описано выше. Сплав растворяют в соляной кислоте, удаляют бор выпариванием в соляной кислотой и спиртом и выделяют кремневую кислоту с помощью желатинны (стр. 83).

В. Т. Иллиминская [2] рекомендует в качестве ускоренного метода выделить кремневую кислоту из солянокислого раствора сухой желатиной без удаления борной кислоты.

Определение алюминия. Весовое определение алюминия производят осаждением его в виде гидрооксида после удаления кремневой кислоты (стр. 585). Быстрее можно определить алюминий объемным оксихинолиновым методом [2]; борная кислота в этом случае определению не мешает.

Алюминий выделяют оксихинолином после отделения железа и титана едким натром. Осадок растворяют в соляной кислоте и освадновившийся оксихинолин бромруют избытком титрованного раствора бромат-бромид калия



Избыток бромат-бромид калия выделяет из раствора иодида калия под, который оттитровывается тиосульфатом натрия.

Титр раствора бромат-бромид калия устанавливают по стандартному образцу корунда, в котором содержание алюминия определено весовым путем.

Анализ выполняется следующим образом. Навеску 0,2 г сплавляют с содой и бурой, как описано выше. Тигель со сплавом помещают в стакан, содержащий 50 мл воды и 12—15 мл конц. HCl. Нагревают до растворения сплава, обмывают тигель водой и переносят раствор в мерную колбу емкостью 250 мл. Отбирают в стакан 50 мл раствора, нагревают до кипения и нейтрализуют (из бюретки) 10% раствором NaOH до перехода окраски бумажки конго в отчетливо красную; после этого добавляют еще 2,5 мл раствора NaOH. Количество едкого натра учитывают, чтобы потом ввести поправку на содержание в нем алюминия.

¹ Если из этой же навески определяют и другие компоненты, берут навеску 0,5 г, а для определения алюминия отбирают 20—25 мл раствора из общего объема 250 мл.

Далее раствор нагревают до кипения, оставляют на теплой плитке в течение 10 мин., затем отфильтровывают осадок гидроокиси железа и титана. Осадок промывают горячим 3% раствором NaCl . Фильтрат и промывные воды, имеющие объем около 150 мл, собирают в коническую колбу емкостью 400—500 мл. По охлаждении приливают 5—6 капель раствора бромкрезолпурпурного и нейтрализуют соляной кислотой (1:1) до перехода фиолетовой окраски индикатора в соломенно-желтую. Затем добавляют 3—4 г CH_3COONa , причем раствор вновь окрашивается в фиолетовый цвет. После этого прибавляют 30 мл 1,5% раствора оксихинолина и нагревают в течение 30 мин. при температуре, не превышающей 70° . Когда осадок станет кристаллическим, смесь охлаждают, взбалтывают и фильтруют. Осадок промывают 2% раствором CH_3COONa , пока промывные воды не станут бесцветными.

Осадок вместе с фильтром, разорванным на кусочки, помещают обратно в колбу и обрабатывают 50 мл HCl (1:1), подогретой до 70° .

К охлажденной смеси, разбавленной 100 мл воды, прибавляют 2 капли раствора индигокармина и при постоянном взбалтывании приливают из бюретки по каплям 0,2 н. раствор бромлирующей жидкости до перехода окраски из сине-зеленой в желтую. Так как бром разрушает индикатор, то после изменения окраски прибавляют еще одну каплю раствора индигокармина; если зеленое окрашивание сразу не исчезает, прибавляют еще бромлирующей жидкости, пока появляющееся от добавления одной капли индикатора окрашивание не будет быстро исчезать. Не следует добавлять избыток бромлирующей жидкости свыше 2—3 мл вследствие летучести брома.

Затем колбу закрывают пробкой, прибавляют 10 мл 10% раствора KJ , оставляют стоять в течение 2 мин. и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до перехода коричнево-красной окраски в желтую; после этого добавляют 2 мл раствора крахмала и титруют до перехода окраски из зеленой в желтую.

Параллельно ведут холостой опыт со всеми применяемыми реактивами. Точность метода $\pm 0,5\%$.

Содержание Al_2O_3 вычисляют по формуле

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{[V - (V_1 K + p)] T 250 \cdot 100}{V_2 a}$$

где V — объем бромлирующей жидкости, мл;

V_1 — объем тиосульфата, мл;

K — соотношение реагирующих объемов тиосульфата и бромлирующей жидкости;

p — поправка холостого опыта;

T — титр 0,2 н. раствора бромлирующей жидкости по Al_2O_3 , равный 0,0008495 г Al_2O_3 ;

V_2 — объем раствора, взятого для анализа, мл;

a — навеска, г.

Реактивы

1. Бромкрезоловый — 0,1% водный раствор.
2. Индигокармин — 1% водный раствор.
3. Раствор 3% хлорида натрия и 0,25% едкого натра. 30 г NaCl растворяют в 1 л воды, к которой прибавлено 25 мл 10% раствора NaOH.
4. Оксикинолин 15 г оксикинолина растворяют в 20 мл HCl (1:1) с последующим разбавлением водой до 1 л. Раствор сохраняют в склянке из темного стекла; им можно пользоваться в течение трех дней.
5. Раствор бромат-бромид калия — 0,2 н. Получается растворением 5,56 г KBrO_3 в 20 г KBr в 1 л воды.

Установка титра раствора бромат-бромид калия

Титр можно установить по чистой окиси алюминия, переведенной в раствор сплавлением с содой и бурой, как это описано для корунда. Можно также использовать для установки титра образец корунда, в котором содержание алюминия предварительно установлено весовым путем.

Для этого берут три навески корунда по 0,2 г, сплавляют с содой и бурой и выделяют кремневую кислоту. Осадок кремневой кислоты обрабатывают плавиковой и серной кислотами, остаток сплавляют с содой и бурой, растворяют сплав в соляной кислоте и присоединяют к основному фильтрату. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают 50 мл раствора, осаждают гидроокиси полуторных окислов аммиаком в присутствии метилового красного, осадок пересаживают прокаливают и взвешивают. В другой аликвотной части раствора определяют железо и титан и устанавливают содержание алюминия по разности.

Определение нормальности бромлирующего раствора

В коническую колбу емкостью 500 мл помещают 100 мл воды, 20 мл раствора бромлирующей жидкости, 50 мл HCl (1:1) и 20 мл 5% раствора KJ. Закрывают пробкой и через 2 мин. оттитровывают выделившийся иод 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Нормальность раствора бромлирующей жидкости определяется по формуле

$$N = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{бромлр. жидк.}}}$$

Определение железа и титана. Железо и титан определяют из аликвотных частей фильтрата после отделения кремневой кислоты колориметрическим способом (железо — сульфосалицилятным или роданидным методами, а титан — с перекисью водорода).

Определение кальция и магния. Определение кальция и магния выполняют обычным методом после отделения суммы гидроокисей аммиаком.

Имеются указания, что магний при высоком его содержании прочно удерживается осадком гидроокиси алюминия. Поэтому для корунда с высоким содержанием магния рекомендуется следующий метод анализа [12].

Раствор, после удаления кремневой кислоты, почти нейтрализуют содой или едким натром и при постоянном перемешивании постепенно вливают в платиновую чашку с горячим раствором едкого

натра. Перед прибавлением каждой новой порции выжидают, пока выпавший осадок гидроокиси алюминия полностью не растворится, после чего разбавляют раствор горячей водой и хорошо перемешивают. Осадок отфильтровывают и промывают разбавленным раствором едкого натра, затем растворяют в соляной кислоте, отделяют железо и титан аммиаком, осаждают кальций оксалатом аммония и определяют магний в виде фосфата.

Определение «физического» корунда. Для целей геологической разведки обычно требуется знать не столько общее содержание окиси алюминия, сколько содержание корунда. Точное определение «физического» корунда почти невозможно, так как обычно он тесно связан с рутилом, диаспором и другими минералами. Применяемые для отделения сопутствующих минералов реагенты в той или иной мере действуют и на корунд. Для приближенного анализа возможен следующий способ определения «физического» корунда.

Нанеску породы 0,5—1,5 г помещают в платиновую чашку и обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот. При этой операции в нерастворимом остатке оказываются полностью корунд, рутил, диаспор и, возможно, андалузит (кшанит). Чашку нагревают в течение 10—15 мин. при выделении паров серной кислоты для удаления плавиковой кислоты. По охлаждении осторожно приливают 10—20 мл воды и 10 мл конц. HCl, закрывают чашку стеклом, нагревают до кипения и кипятят в течение 5—7 мин., после чего добавляют 100 мл горячей воды и фильтруют. Нерастворимый остаток промывают горячей водой до отрицательной реакции на хлорид и озоляют в платиновом тигле.

К остатку прибавляют 3—5-кратное количество соды и сплавляют в течение короткого времени. Сплав выщелачивают водой, подкисляют вытяжку соляной кислотой и отфильтровывают несплавившийся корунд. При сплавлении с содой и последующей обработке кислотой диаспор, оставшаяся неразложившейся порода и рутил, тесно связанный с корундом, переходят в раствор. Если порода содержит андалузит или кшанит, они при сплавлении остаются с корундом. Сплавляется и некоторая часть корунда, так что количество его получается несколько уменьшенным.

Если возникает сомнение в том, что нерастворимый остаток представляет собой корунд, его сплавляют с 8—10-кратным количеством дигидросульфата калия, как описано выше. Сплав растворяют в воде и подкисляют соляной кислотой. Если остаток содержит примесь андалузита, при этом выпадают хлопья кремневой кислоты. Раствор выпаривают с серной кислотой до выделения паров, по охлаждению разбавляют остаток водой, отфильтровывают осадок кремневой кислоты и определяют ее обычным способом. По содержанию кремнезема вычисляют количество андалузита и вес его вычитают из веса «физического» корунда.

В фильтрате от кремневой кислоты двукратным осаждением аммиаком выделяют гидроокись алюминия. В отсутствие андалузита

вес прокаленной окиси алюминия должен быть приблизительно равен весу «физического» корунда.

3. АНАЛИЗ ТРУДНОРАЗЛАГАЕМЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ (АНДАЛУЗИТ, КИАНИТ)

Определение содержания кианита в породе основано на малой растворимости минералов группы силлиманита-диастена в плавиковой кислоте. Лабораторией Северо-западного геологического управления применяется следующий ход анализа.

Навеску 0,3—1 г обрабатывают в платиновой чашке 15 мл HF и 10 мл H_2SO_4 (1 : 1), нагревают на тепловой плитке часа четыре, затем выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. По охлаждению еще раз прибавляют 15 мл HF, снова нагревают и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. Затем смесь охлаждают, приливают к ней 10—15 мл воды, смывают содержимое чашки в стакан, нагревают до растворения солей, фильтруют и промывают водой. Нерастворимый остаток прокаливают при невысокой температуре до постоянного веса.

Метод этот является приближенным. В зависимости от степени измельчения часть кианита может перейти в раствор. Кроме того, при значительном содержании кальция часть сульфата кальция может остаться в нерастворимом остатке вместе с кианитом. Поэтому, если порода содержит кальцит, лучше предварительно обработать навеску соляной кислотой. Нерастворимый остаток рекомендуется промывать горячим раствором разбавленной соляной кислоты.

4. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ КИАНИТОВЫХ И АНДАЛУЗИТОВЫХ ПОРОД

Ввиду того, что перечисленные выше минералы с трудом сплавляются с содой, необходимо тонкое измельчение пробы и длительное сплавление навески. Часть кианита может оставаться с кремневой кислотой. После удаления кремневой кислоты выпариванием с плавиковой и серной кислотами остаток может быть переведен в раствор сплавлением с пиросульфатом калия.

Более быстрое разложение породы достигается сплавлением с содой и бурой. При навеске 0,5 г достаточно добавить 0,5 г буры. Дальнейший анализ ведется так же, как обычный силикатный.

Щелочные металлы определяются следующим образом. Так как эти металлы, как правило, не связаны с рассматриваемыми минералами, для их определения возможно применение разложения сплавлением с карбонатом кальция и хлоридом аммония (стр. 102). Навеска должна быть очень тонко измельчена. Сплавление проводят при более высокой температуре (900—1000°) и в течение более длительного времени, чем обычно.

Полное разложение навески может быть достигнуто сплавлением с кислым боратом кальция, предложенным Б. Г. Карповым и Е. А. Сверхинской [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализы алюминия и его сплавов. ИЛ, 1947.
2. Иллминская В. Т. Зав. лаб., № 5, 553 (1954).
3. Карпов Б. Г., Сверхинская Е. А. Труды Центральной геохимической лаборатории ЦНИГРИ, 1931, стр. 8.

СХЕМЫ ПОЛНОГО АНАЛИЗА РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Исключительное разнообразие состава руд цветных металлов делает невозможным проведение анализа по единой схеме. Выбор метода всецело зависит от сочетания элементов и их количественного соотношения. Поэтому полному химическому анализу руды должен предшествовать качественный анализ с приближенной количественной оценкой содержания основных компонентов. Хорошо удовлетворяет этой цели полуколичественный спектральный анализ.

В большинстве случаев анализ производится из ряда навесок или из аликвотных частей фильтрата после отделения нерастворимого остатка. При недостатке материала (например при анализе минералов) приходится комбинировать определения так, чтобы свести число навесок к минимуму. Из отдельных навесок обычно определяются сера, селен и теллур, ртуть, вода, а также компоненты, присутствующие в очень малых количествах.

Ниже мы приводим наиболее распространенные схемы анализа полиметаллической руды с невысоким содержанием мышьяка, сурьмы и висмута и даем некоторые указания о ходе анализа для руд различных типов.

1. АНАЛИЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ

Определение основных металлов (медь, свинец, цинк, железо) удобно производить из отдельных навесок или аликвотных частей фильтрата после отделения кремневой кислоты.

1. СХЕМА АНАЛИЗА БЕЗ ДЕЛЕНИЯ РАСТВОРА

Анализ в солянокислом растворе

Эта схема применяется при больших нерастворимых остатках, при высоком содержании кальция и в присутствии бария. Свинец отделяется вместе с другими металлами сероводородной группы.

Навеску 0,5—2 г, в зависимости от содержания силикатной части, обрабатывают соляной и азотной кислотами, после чего раствор переводят в солянокислый.

Если порода содержит барий, добавляют несколько капель серной кислоты. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают

горячей разбавленной соляной кислотой, а затем горячей водой. Фильтрат I сохраняют.

Нерастворимый остаток озоляют, сплавляют с содой и выделяют кремневую кислоту (стр. 77). Остаток после удаления кремнезема выпариванием с плавиковой и серной кислотами вновь сплавляют с содой, сплав выщелачивают водой, остаток растворяют в соляной кислоте и осаждают сульфат бария (стр. 130). В отсутствие бария последняя операция исключается и сплав растворяют в соляной кислоте. Далее соединения фильтраты от нерастворимого остатка (I), от кремневой кислоты (II) и после сплавления остатка от кремневой кислоты или выделения $BaSO_4$ (III). В объединенный фильтрат пропускают сероводород.

Анализ осадка сульфидов. Осадок обрабатывают сульфидом натрия. В полученном растворе разделяют сурьму и мышьяк действием сероводорода в сильноокислом растворе или при помощи магнетальной смеси (стр. 498, 502). После обработки сульфидом натрия осадок растворяют в азотной кислоте и выделяют свинец серной кислотой. В фильтрате определяют медь. Если руда содержит висмут, его отделяют от меди карбонатом аммония.

Анализ фильтрата после отделения сероводородом. Железо и алюминий отделяют пиридином или осаждают аммиаком и пересаждают гидролизом уксуснокислых солей. В фильтрате выделяют марганец двукратным осаждением аммиаком, содержащим окислитель. Далее цинк отделяют от кальция и магния сульфидом аммония и определяют кальций и магний (стр. 473). Ход анализа при разделении пиридином описан на стр. 420.

При значительном содержании марганца лучше выделять его персульфатом аммония в кислом растворе (стр. 355).

При высоком содержании железа лучше сначала выделить цинк (стр. 472).

Анализ в сернокислом растворе

Навеску разлагают кислотами и выпаривают с серной кислотой до выделения паров (стр. 451). Остаток пустой породы и сульфат свинца отфильтровывают и выщелачивают азотом аммония. В растворе определяют свинец весовым или объемным способом (стр. 451). Остаток сплавляют и далее анализируют по первой схеме. Фильтрат также анализируют по первой схеме (за исключением, конечно, выделения свинца).

2. СХЕМА АНАЛИЗА С ДЕЛЕНИЕМ РАСТВОРА

Соединенные фильтраты I, II и III переносят в мерную колбу и берут отдельные порции для определения следующих металлов.

1. *Железо* (см. «Железо и его руды»).

2. *Медь, свинец и цинк.* Раствор выпаривают с серной кислотой и выделяют сульфат свинца. В фильтрате осаждают медь тиосульфатом натрия, раствор окисляют, обрабатывают аммиаком или персульфатом аммония в кислом растворе (в зависимости от со-

содержания марганца) и далее определяют цинк. В бедных рудах лучше определять эти металлы, в частности цинк, полярографическим способом.

3. *Компоненты вмещающей породы.* Аликвотную часть распора выпаривают с серной кислотой и выделяют свинец. В фильтрате отделяют пиридином или аммиаком железо и алюминий. Из этого осадка можно определить алюминий или сурьму колориметрическим способом. В фильтрате выделяют марганец и определяют его объемным путем (стр. 358). Примесь цинка не мешает определению марганца. В фильтрате от марганца определяют кальций и магний; если осадок переосаждают, цинк определению не мешает.

4. *Марганец* при малом его содержании определяется колориметрическим методом.

5. *Никель и кобальт* определяют колориметрическим способом.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗ СПЕЦИАЛЬНЫХ НАВЕСОК

Мышьяк лучше определять из отдельной навески, так как он может частично улетучиться при выпаривании с соляной кислотой. Если мышьяк определяют из основной навески, выпаривание с соляной кислотой следует вести все время в присутствии окислителя. Ход анализа в присутствии олова описан ниже (стр. 595).

Ртуть всегда определяют из отдельной навески, так как при выпаривании с кислотами она улетучивается.

Молибден и вольфрам определяют колориметрическим путем после сплавления навески. Ход анализа при высоком содержании вольфрама и молибдена описан на стр. 814 и 838.

Кадмий определяют из отдельной навески. Ввиду его малого содержания лучше определять кадмий полярографическим методом.

Щелочные металлы определяют разложением навески плавиковой и серной кислотами. Богатые руды или руды с высоким содержанием карбонатов предварительно обрабатывают соляной кислотой (в случае необходимости с добавкой брома). Нерастворимый остаток озоляют и разлагают плавиковой и серной кислотами. По удалении почти всей кислоты фильтраты соединяют. Затем тяжелые металлы выделяют сероводородом. Ход анализа описан на стр. 121. Из этой же навески можно определять и другие металлы.

Определения серы, селена и теллура приведены в соответствующих разделах, а двуокиси углерода — на стр. 124; воду определяют прямым путем. При анализе сульфидных руд следует добавить в колбочку с навеской несколько миллилитров 2—3% раствора CuSO_4 , чтобы связать выделяющийся сероводород.

II. ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА РУД РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Медные руды

При высоком содержании меди удобно выделить большую часть ее электролизом; это отделение соединяют с выделением свинца на аноде (стр. 458). Контролем чистоты выделенной меди служит ее

цвет; мышьяк, сурьма и висмут частично осаждаются с медью (темные осадки на кагоде).

Если мышьяк, сурьма или висмут присутствуют в малых количествах, их удобно выделить совместно с гидроокисью железа осаждением аммиаком или гидролизом в уксуснокислом растворе. Для отделения висмута добавляют карбонат аммония. Если содержание железа в руде недостаточно, перед удалением мышьяка, сурьмы и висмута к раствору добавляют хлорное железо или железные квасцы. Далее осажденные элементы могут быть определены колориметрическим путем; висмут может быть определен также методом внутреннего электролиза.

Свинцовые руды

При анализе свинцового блеска следует считаться с возможностью высокого содержания серебра. При выпаривании разложившейся навески до появления паров серной кислоты часть серебра остается с осадком сульфата свинца, а большая часть его переходит в фильтрат. Из осадка серебро выщелачивают аммиаком. В аммиачной вытяжке осаждают хлорид серебра небольшим избытком соляной кислоты, осадок отфильтровывают и растворяют в аммиаке. Обе аммиачные вытяжки соединяют. Раствор нагревают до удаления большей части аммиака, слабо подкисляют соляной кислотой, нагревают до кипения для свертывания осадка и дают отстояться в темноте. Осадок лучше всего отфильтровать через тигель с пористым дном, промыть 1% HCl и высушить при 130°.

При определении серебра можно также выделить свинец аммиачным раствором перекиси водорода (стр. 456). Серебро остается в аммиачном фильтрате и после удаления кипячением избытка аммиака и перекиси водорода осаждается в виде хлорида при подкислении азотной кислотой.

Для полного анализа богатых свинцовых руд удобен метод осаждения свинца аммиачным раствором перекиси водорода. При этом методе можно определять из одной навески основные металлы и серу. Свинец, железо и марганец остаются в аммиачном осадке и далее могут быть разделены обычными методами. Перекись водорода в фильтрате удаляют кипячением и осаждают серу хлоридом бария. В фильтрате можно определить медь и цинк. Необходимо, однако, проверять на чистоту перекись водорода, так как продажный препарат нередко содержит самые разнообразные примеси.

Выпаривание с серной кислотой для выделения свинца недопустимо, если пробы содержат сурьму или висмут. Висмут удобно выделять методом внутреннего электролиза. Для подготовки к колориметрическому определению висмута большую часть свинца можно выделить из азотнокислого раствора в виде сульфата (без выпаривания) или в виде хлорида [34]; для этого раствор в соляной кислоте (1 : 10) кипятят несколько минут, а затем охлаждают под краном.

Осадок промывают небольшими порциями холодной соляной кислоты (1:10). Оставшийся в растворе свинец определению висмута не мешает.

Цинковые руды

В богатых рудах определение цинка производят из отдельной навески. Для определения примесей берут отдельную большую навеску.¹ Железо и алюминий отделяют пиридином или гидролизом уксуснокислых солей. При значительном содержании марганца его лучше всего отделить хлоратом из кислого раствора (стр. 354). Можно выделить марганец персульфатом из слабокислого раствора и определить его объемным способом (примесь цинка не мешает). Определение кальция и магния можно выполнить, не удаляя цинк, если осадки пересаживать дважды.

Цинковые обманки всегда содержат кадмий; лучше всего определять его полярографическим методом.

Мышьяковые руды

При нагревании раствора с соляной кислотой есть опасность потерять мышьяк, если в растворе нет окислителя; поэтому мышьяк обычно определяют из отдельной навески. При определении мышьяка из общей навески не рекомендуется вводить соляную кислоту. При осаждении металлов сероводородом лучше предварительно восстановить мышьяк, так как пятиявалентный мышьяк осаждается значительно труднее, чем трехвалентный. Осаждение сероводородом при концентрации соляной кислоты 2:1 вполне успешно отделяет мышьяк от большинства металлов; однако медь в значительной степени загрязняет осадок сульфида мышьяка, а молибден, по опыту лаборатории ВСЕГЕИ, иногда количественно соосаждается с мышьяксом.

Полный анализ мышьяково-никелевых и мышьяково-кобальтовых минералов сероводородным методом описан в разделе «Кобальт и его руды». Можно анализировать такие минералы и без применения сероводорода, осаждая мышьяк магниезильной смесью из виннокислого раствора. Для полного отделения железа осадок следует пересадить. Следует иметь в виду, что мышьяковые, в частности мышьяково-кобальтовые руды иногда содержат довольно большие количества теллура.

При полном анализе мышьяковых руд сероводородным методом необходимо обращать особое внимание на полноту осаждения мышьяка. Фильтрат от осадка сульфидов необходимо нагреть до кипения и еще раз пропустить сероводород. В присутствии мышьяка не

¹ Для полных анализов удобен метод экстрагирования роданидного комплекса цинка.

следует прокалывать осажденные аммиаком гидроокиси в платиновом тигле, так как даже малые количества мышьяка (недоосажденные сероводородом) могут испортить тигель.

Сурьмяные руды

Разложение сурьмяных руд и методы отделения сурьмы от сопутствующих элементов описаны в разделе «Сурьма и ее руды». Как указано в этом разделе, не следует вести разложение азотной кислотой, так как при этом часть сурьмы оказывается в нерастворимом остатке.

Ход анализа в основном такой же, как для полуметаллической руды: осаждение сероводородом (без предварительного отделения свинца), обработка сульфидом натрия или аммония и разделение IV и V аналитических групп (стр. 590).

Ход анализа путем сплавления с содой и серой описан ниже.

При анализе сульфоантимонитов свинца хорошие результаты получаются в случае разделения сурьмы и свинца сероводородом при концентрации соляной кислоты 1:5. Осадок сульфидов сурьмы и мышьяка фильтруют через фильтр, промытый соляной кислотой (1:5), и промывают кислотой той же концентрации, насыщенной сероводородом. Затем осадок растворяют в сульфиде натрия и разделяют сурьму и мышьяк осаждением последнего сероводородом в сильноокислом растворе или магниезиальной смесью. Если при обработке сульфидом натрия останется осадок, его присоединяют к основному осадку свинца; обычно свинец в осадок сурьмы почти не попадает. Фильтрат разбавляют водой до концентрации соляной кислоты 1:20 (при этом осаждается сульфид свинца) и доосаждают сероводородом.

Сульфидные минералы и руды сложного состава

Анализ сульфидных минералов и руд типа блеклых руд является наиболее трудным. Состав их отличается большой сложностью: наряду со значительными количествами сурьмы, мышьяка, меди и других цветных металлов встречается иногда в больших количествах также и серебро. Ход анализа зависит от соотношения компонентов. Наиболее универсальным является метод сплавления навески с содой и серой, подробно описанный в разделе «Сурьма и ее руды».

После сплавления и выщелачивания сплава водой получается раствор I, содержащий тиосульфаты сурьмы и мышьяка (и олова). Следует иметь в виду, что при высоком содержании меди она также частично может перейти в раствор. Нерастворимый остаток (осадок II) содержит сульфиды III и IV аналитических групп, а также кремнезем и неразложившиеся силикатные минералы. Его обрабатывают азотной кислотой (раствор II), отфильтровывают выделившуюся

серу и остаток породы, осторожно озоляют и еще раз растворяют в азотной кислоте; раствор присоединяют к основному азотнокислородному раствору II. Нерастворимый остаток отфильтровывают, прокаливают, взвешивают и определяют кремнезем обычным путем.

Если проба содержит серебро, его выделяют из азотнокислого раствора II соляной кислотой и определяют в виде хлорида.

Азотнокислый раствор II после отделения нерастворимого остатка (или хлорида серебра) переводят в сернистый, отфильтровывают сульфат свинца, затем осаждают сероводородом металлы IV аналитической группы (осадок II). Следует иметь в виду, что часть сурьмы нередко остается в первом осадке сульфидов. Для ее выделения либо еще раз сплавляют этот осадок с содой и серой, либо осадок, полученный при осаждении сероводородом, обрабатывают сульфидом натрия. Можно не выделять остаток сурьмы, а осадить медь электролизом из азотнокислого раствора; сурьма при этом частично останется в растворе, частично оседет на аноде. Сурьму с алюда растворяют и присоединяют к основному раствору.

Методы анализа в присутствии висмута описаны в разделе «Висмут и его руды». Наиболее удобно отделять висмут обработкой осадка сульфидов цианидом калия. В щелочной вытяжке I после сплавления разрушают тиосоли подкислением раствора. В фильтрате от осадка сульфидов можно определить кальций и магний. Осадок сульфидов растворяют в азотной кислоте или аммиачной перекиси водорода и разделяют сурьму и мышьяк сероводородом в сернистом растворе.

При одновременном присутствии сурьмы и олова можно разделять их, осадив сурьму сероводородом в растворе, содержащем щавелевую кислоту (3—5 г на 100 мл). Однако если позволяет количество материала, удобнее определять олово и сурьму объемным способом из отдельных навесок.

В фильтрате после осаждения металлов IV аналитической группы сероводородом разделяют железо, цинк, никель, кобальт и марганец.

Оловянные руды

Схема полного анализа касситерита или оловянного концентрата водородным методом приведена на стр. 565. Анализ вольфрамово-оловянных руд описан на стр. 553. Здесь мы рассмотрим анализ полиметаллических руд, содержащих олово.

Определение кремнезема. В присутствии олова сплавление руды или нерастворимого остатка нельзя производить в платиновом тигле. Такие руды разлагают сплавлением с едким натром и перекисью натрия в железном, никелевом или медном тиглях. Сплав выщелачивают водой, а затем соляной кислотой. Если из этой же навески

определяют другие компоненты руды, рационально пользоваться медными тиглями [34], так как медь впоследствии легче удалить.

К солянокислому раствору после выщелачивания сплава, не отделяя нерастворимого остатка, прибавляют несколько капель брома, затем повторно выпаривают раствор с соляной кислотой для удаления основной массы олова и обезвоживания кремневой кислоты. Остаток отфильтровывают и определяют кремнезем обычными методами. Если навеска используется для других определений, фильтрат сохраняют.

Определение металлов. При анализе полиметаллических руд, содержащих олово, возможны два пути: 1) кислотная обработка, при которой олово остается в нерастворимом остатке; 2) окислительно-щелочная плавка, при которой олово переходит в раствор вместе с другими металлами. Второй путь сложнее, но дает более точные результаты, так как в некоторых рудах кислотная обработка не обеспечивает полного извлечения металлов, сопутствующих олову.

Кислотный метод. Навеску обрабатывают азотной кислотой для извлечения всех растворимых металлов; раствор выпаривают и подсушивают остаток, чтобы обеспечить переход олова в нерастворимое состояние (стр. 552).

При значительном содержании силикатной части нерастворимый остаток озолиют, обрабатывают плавиковой и азотной кислотами и повторно выпаривают с азотной кислотой для удаления фтора. Остаток снова обрабатывают азотной кислотой, полученный раствор разбавляют водой и фильтруют. Объединенные азотнокислые вытяжки анализируют в соответствии с обычным ходом анализа полиметаллической руды. Остаток сплавляют и определяют олово. Если руда содержит вольфрам, его можно определить из этой же навески (стр. 554).

Сурьму определяют из отдельной навески, так как часть ее может остаться с оловом.

Если проба содержит много окисленного железа или арсенаты железа, лучше обрабатывать ее соляной кислотой, так как азотная кислота хуже растворяет окислы железа. В этом случае часть олова может перейти в раствор, если оно не все представлено касситеритом. Олово выделяют растворением осадка сульфидов в растворе сульфида натрия.

При высоком содержании свинца нерастворимый остаток следует обработать ацетатом аммония для извлечения свинца, который мог перейти в сульфат при действии азотной кислоты на сульфиды. Вытяжку присоединяют к основному раствору свинца.

Разложение сплавлением. Олово переводят в раствор вместе с другими металлами и основную массу его удаляют выпариванием с соляной кислотой. В зависимости от того, в каком тигле велось сплавление, из отдельной навески определяют железо или медь.

Для определения металлов можно использовать фильтрат от кремневой кислоты. В силиконовый раствор пропускают сероводород и осаждают все металлы сероводородной группы. Осадок обрабатывают сульфидом натрия. Дальнейшая обработка ведется в соответствии с обычным ходом анализа полиметаллической руды.

Если свинец отделен выпариванием с серной кислотой, для определения висмута берут отдельную навеску или аликвотную часть раствора.

Ход анализа методом сплавления с содой и серой приведен выше (стр. 594).

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕТАЛЛОВ В РУДАХ¹

Полярографический метод, или просто полярография, представляет собою электрохимический метод анализа, позволяющий определять весьма малые концентрации ионов в растворе. Этот метод нашел широкое применение и при анализе минерального сырья.

В основе полярографического метода лежат явления концентрационной поляризации, возникающие у поверхности электрода во время электролиза исследуемого раствора [4, 13].

Электролиз проводится в электролитической ячейке, катодом которой служит капаящий ртутный электрод.

Получаемые кривые зависимости силы тока от приложенного напряжения (полярограммы) позволяют определять как природу, так и концентрацию ионов, способных к восстановлению на катоде.

Можно исследовать также вещества, способные к электроокислению; в этом случае капаящий ртутный электрод служит анодом.

Исследуемый раствор помещают в небольшой сосуд, на дно которого наливают несколько миллилитров ртути. Сверху в раствор вставляют узкий стеклянный капилляр, через который медленно протекает ртуть. На конце капилляра образуются капли ртути; через равные промежутки времени (2—4 сек.) они отрываются от капилляра и падают на дно сосуда. Капля ртути на конце капилляра до момента ее отрыва служит электродом.

При помощи особого прибора — полярографа — на ртутные электроды подается постоянный электрический ток с автоматическим плавным увеличением напряжения. По достижении определенного потенциала, характерного для присутствующего в растворе иона, начинается электролиз. При этом сила тока резко возрастает и вскоре достигает определенного предела, зависящего от концентрации данного иона, после чего вновь остается неизменной до величины напряжения, характерной для другого иона (рис. 1).

При полярографических измерениях в качестве вспомогательного электрода используются или неполяризуемый каломельный электрод (НКЭ) или малополяризующийся при прохождении тока небольшой плотности ртутный электрод с большой поверхностью.

¹ Дополнения, отражающие опыт лаборатории ВСЕГЕИ, составлены В. М. Красиковой и отмечены звездочкой.

Полярограммы характеризуются двумя основными величинами:

1) величиной предельного диффузионного тока i_d или высотой полярографической ступени;

2) потенциалом полуволны $E_{1/2}$, т. е. напряжением поляризации (измеренным относительно стандартного электрода сравнения), при котором предельный ток или высота волны для данного процесса достигают половины своего максимального значения.

Величина потенциала полуволны замечательна тем, что определяется только родом взаимодействующего на электроде вещества и во многих случаях не зависит от его концентрации в растворе.

По потенциалу полуволны судят о качественном составе исследуемого вещества (рис. 1).

Предельный диффузионный ток i_d или высота полярографической волны (высота ступени), пропорционален концентрации в растворе вещества, восстанавливающегося при данном напряжении на капельном ртутном электроде. Это свойство предельного диффузионного тока является тем основанием, на котором построен количественный полярографический анализ.

Подробнее о зависимости предельного тока от концентрации будет сказано ниже.

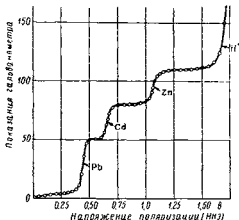


Рис. 1. Поларограмма, полученная при восстановлении ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} на капельном ртутном электроде. В 10 мл 0,1 н. раствора KCl содержится: 5 мг Pb, 2 мг Cd, 1 мг Zn ($S = 1/30$).

1. РАСЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ИОНА ПО ДАННЫМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Определение высоты полярографических волн на основании полностью вычерченных полярограмм производится простым геометрическим построением, показанным на рис. 2.

К полярографической волне проводят три касательные. Две из них проводят к пологим участкам кривой, непосредственно прилегающим к волне, и одну к наиболее крутому участку волны.

За искомую высоту волны принимают расстояние между точками пересечения касательных, обозначенных буквами a и b .

Высоту волны измеряют вдоль линии, перпендикулярной оси напряжений.

Измерение высоты волны на полярограмме, полученной с помощью фоторегистрирующего полярографа, удобно производить с помощью накладываемого на полярограмму штангенциркуля; этот

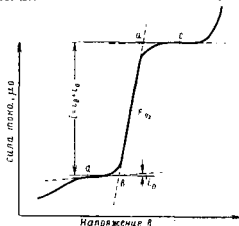


Рис. 2. Схема определения высоты волны по полярограмме

прием позволяет повысить точность отсчетов, которая хорошо воспроизводится с точностью до десятых долей миллиметра.

Для практики массовых полярграфических определений весьма удобным является прием измерения высоты волны по двум отсчетам показаний гальванометра [2]. Этот прием заключается в том, что в тех случаях, когда форма полярограмм хорошо воспроизводима, за высоту полярграфической волны условно принимают разность показаний гальванометра при двух заранее выбранных напряжениях по-

ляризации, соответствующих нижнему и верхнему положим участкам волны, например точки *c* и *d* (рис. 2). Наиболее удобные значения этих напряжений находят после построения полной полярограммы по данным визуальных отсчетов одного из подготовленных к полярографированию растворов. Обычно эти значения напряжений выбирают так, чтобы они были соответственно на 0,15—0,20 в положительнее и отрицательнее потенциала полуволны определяемого вещества.

Для ртутного капельного электрода при постоянной температуре и избытке в испытуемом растворе индифферентного электролита теоретическая величина среднего предельного диффузионного тока определяется формулой Ильковича [5], согласно которой

$$i_{\infty} = 605 \cdot n D^{1/2} m^{2/3} T^{1/3} c \quad (1)$$

где i_{∞} — средний предельный диффузионный ток;

605 — коэффициент, зависящий от выбора единиц;

D — коэффициент диффузии определяемого вещества;

n — изменение его валентности;

m — число миллиграммов ртути, вытекающее из капилляра в единицу времени;

T — период образования капли ртути в 1 сек.;

c — молярная концентрация вещества в растворе.

Для практических целей, когда исследованию подвергают раствор с заранее заданным составом индифферентного электролита (называемым в полярографии электролитическим фоном или просто фоном) и применяют один и тот же электрод с постоянным периодом образования капли, уравнение Ильковича может быть упрощено:

$$i_n = kc \quad (2)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (2) следует, что при равных условиях опыта предельный диффузионный ток прямо пропорционален концентрации реагирующего на ртутном электроде вещества.

При построении полярограммы следует учитывать, что предельный ток i_n , отмечаемый гальванометром, или полная высота полярографической волны, представляет собой сумму двух величин: 1) предельного диффузионного тока i_d и 2) так называемого остаточного тока i_0 , величину которого необходимо учитывать. С некоторым приближением для каждого из исследуемых веществ и состава инертного электролита (фона) величина остаточного тока, измеренная в определенном интервале напряжения, может быть принята постоянной величиной.

В этом случае уравнение (2) принимает вид

$$i_n = i_d + i_0 = kc + i_0 \quad (3)$$

откуда

$$c = \frac{i_n - i_0}{k} \quad (4)$$

где i_n — наблюдаемый предельный ток поляризации;

i_d — искомый диффузионный ток;

i_0 — остаточный ток.

Это уравнение содержит две неизвестные величины (i_0 и k), которые определяются экспериментально.

Уравнение позволяет производить расчет концентрации определяемого иона по данным полярографических измерений.

Обычно на практике применяют несколько приемов нахождения концентрации искомого иона, как-то: метод сравнения, метод калибровочного графика, метод прямого визуального отсчета и метод добавки.

1. МЕТОД СРАВНЕНИЯ

Измеряют величину предельного тока (высоту полярографической волны) для двух растворов с известными концентрациями определяемого иона c_1 и c_2 . Составляют два уравнения (по типу уравнения 4) с двумя неизвестными — i_0 и k . Решив эти уравнения, находят величины i_0 и k .

Определив таким образом значения этих величин, измеряют величину предельного тока в растворах с неизвестной концентрацией определяемого иона и по уравнению (4) находят его концентрацию.

При этом во всех случаях фон должен быть одним и тем же.

2. МЕТОД КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

По данным измерения высот волны (предельного тока) в ряде эталонных растворов с заведомо известной концентрацией полярографируемого иона строится градуировочный график. По горизонтали откладывается концентрация иона, по вертикали — высота волны (наблюдаемый предельный ток).

Так как устройство полярографов позволяет изменять чувствительность гальванометра, то для каждой чувствительности строится особый график. Полный градуировочный график для различных чувствительностей гальванометра получает вид веерообразно расположенных прямых линий.

При высокой чувствительности прямые линии не проходят через начало координат, а отсекают на вертикальной оси отрезок, равный при соответствующей чувствительности остаточному току (i_0).

Иногда прежде чем строить график в данные измерений предельного тока (высоты волны) вносят поправку на остаточный ток, который определяют, произведя измерения в «чистом» инертном электролите (фоне). Полученный таким образом предельный диффузионный ток пересчитывают на полную чувствительность гальванометра. По пересчитанным данным строят график в виде прямой линии, проходящей через начало координат.¹

3. МЕТОД ПРЯМОГО ВИЗУАЛЬНОГО ОТСЧЕТА .

В некоторых системах полярографов наравне с шунтом, имеющим фиксированные положения, предусматривается дополнительный шунт с плавной регулировкой чувствительности гальванометра. В этом случае с помощью вспомогательного шунта прибор подвергают предварительной настройке так, чтобы при полярографировании стандартного раствора, содержащего определяемое вещество в количестве, кратном десяти, например 0,1, 1, 10 мг в 100 мл раствора и т. д., добиться отклонения указателя гальванометра на сто или тысячу делений шкалы после внесения поправки на остаточный ток.

Отрегулировав таким образом прибор, содержание вещества в испытуемом растворе определяют непосредственным отсчетом по шкале прибора.

¹ Калибровочный график целесообразнее строить с поправкой на остаточный ток, так как величина последнего будет неодинакова для растворов разных проб, приготовленных на одной и той же партии реактивов. *Прим. ред.*

4. МЕТОД ДОБАВКИ

При единичных определениях прибегают к методу добавок, заключающемуся в том, что, измерив высоту волны исследуемого раствора при известном его объеме, добавляют точно отмеренный объем стандартного раствора того же вещества и вновь измеряют высоту волны. Имея таким образом два отсчета высот волны h_1 и h_2 и зная начальный объем V_0 и вес добавленного иона a и объеме стандартного раствора V , вычисляют искомое количество X по формуле

$$X = \frac{a}{\frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{V_0 + V}{V_0} - 1} \quad (5)$$

В тех же случаях, когда учитывать объем исходного раствора с достаточной точностью невозможно, например когда его очень немного, метод добавки может быть изменен следующим образом: к испытуемому раствору, содержащему, например, кадмий, добавляют некоторое количество вещества, обладающего более отрицательным потенциалом полуволны (например цинка) и, следовательно, не мешающего определению искомого вещества. Измеряют высоту волны первого и второго вещества при соответствующих чувствительностях гальванометра. Затем прибавляют известное количество стандартного раствора определяемого вещества и повторяют измерение высот волн.

По количеству введенного стандартного раствора и четырем измерениям высоты волны вычисляют содержание искомого иона по формуле

$$X = \frac{a}{\frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{h_3}{h_4} - 1} \quad (6)$$

где a — вес введенного со стандартным раствором иона, мг;

h_1 и h_2 — высоты волн при первом и втором измерениях;

h_3 и h_4 — высоты волн добавленного постороннего иона при тех же измерениях.

5. ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Опыт применения полярографического метода к массовому анализу показывает, что наиболее удобным является метод калибровочного графика. При этом, во избежание ошибки, измерение высоты волны для каждой пробы необходимо повторять два-три раза при различных чувствительностях гальванометра. Для каждого из полученных отсчетов производят вычисление результата, после чего из близко совпадающих цифр берут среднее значение. Градуировочные графики необходимо периодически проверять по одной-двум контрольным пробам, которые должны сопровождать каждую

партию в 25—100 анализов. Особо тщательной должна быть проверка графика, если для приготовления растворов применена новая партия реактивов.

Для построения калибровочного графика, рассчитанного на определение какого-либо металла, из соответствующего стандартного раствора, содержащего, например, 1 мг Си в 1 мл, и раствора инертного электролита изготовляют серию стандартных растворов. Растворы готовят в мерных колбах емкостью 100 мл. В колбы вносят следующее количество стандартного раствора:

№ колб	1	2	3	4	5	6	7
Количество стандартного раствора, отвечающее мг металла	0	1	5	10	20	30	50

Затем в каждую колбу в соответствии с выбранной методикой вводят определенный объем раствора инертного электролита с добавками (стр. 603). Объем раствора в колбах доводят водой до метки, растворы перемешивают. Эти растворы полярографируют, для чего проверяют пределы напряжения поляризации, между которыми удобно производить измерение высоты волны, и измеряют высоту волны.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Для определения пределов поляризации в электролизер переносят часть раствора из колбы № 5 и визуальным регистрируют полную полярограмму для данного вещества, начиная с напряжения на 0,4—0,5 в положительнее потенциала полуволны и заканчивая при потенциале на 0,4—0,5 в отрицательнее полуволны определяемого иона. Чтобы получить плавную кривую изменения показаний гальванометра, достаточно производить отсчет после каждого изменения напряжения поляризации на 0,04—0,05 в. По полученным данным вычерчивают на миллиметровой бумаге полярограмму в масштабе: для напряжения 0,04 или 0,05 в — 1 см, для показаний гальванометра 10 или 5 мм шкалы — 1 см.

На пологих участках волны выбирают значения напряжений, которые расположены примерно на 0,15—0,20 в по обе стороны от потенциала полуволны. Выбирать точки *c* и *d* (рис. 2) очень близко к потенциалу полуволны не следует, так как при достаточно высокой концентрации определяемого вещества эти точки могут оказаться на наклонных участках кривой. Также не следует эти точки слишком удалять от потенциала полуволны, потому что в этом случае можно попасть в область полярографических волн других веществ, сопутствующих определяемому иону.

7. ИЗМЕРЕНИЕ ВЫСОТЫ ВОЛНЫ И ПОСТРОЕНИЕ ГРАФИКА

Перенос в электролизер часть раствора из соответствующей колбы, устанавливают напряжение поляризации, отвечающее верхней площадке волны (точка *c* на рис. 2), и при произвольно выбран-

ной чувствительности гальванометра устанавливают его «зайчик» на каком-либо делении в правой половине шкалы прибора. Положение «зайчика» записывают. Далее устанавливают напряжение, отвечающее нижней площадке волны (точка d), и записывают новое положение «зайчика». Разность показаний гальванометра принимают за искомую высоту волны при данной чувствительности гальванометра. Аналогично повторяют измерение еще при трех-четырех положениях шунта. Данные измерений удобно записывать в форме таблицы.

№ колонки	Содержание металла, мг/100 мл	Чувствительность гальванометра					
		1/2	1/3	1/5	1/10	1/20	1/30 и т. д.
1	0	x	x	x	x	—	—
2	1	x	x	x	x	—	—
3	5	x	x	x	x	x	—
4	10	—	x	x	x	x	—
5	20	—	—	x	x	x	x
6	30	—	—	—	x	x	x
7	50	—	—	—	—	x	x

В этой схеме под буквой x подразумеваются три цифры: два отсчета показаний гальванометра и разность между ними. Пропуски указывают на невозможность измерения вследствие того, что либо при высокой чувствительности высота волны не укладывается в шкалу прибора, либо, наоборот, при низкой чувствительности ее высота слишком мала.

При применении ртутного капельного электрода «зайчик» гальванометра ритмично колеблется, «осциллирует», симметрично отклоняясь относительно своего среднего положения. Осцилляции затрудняют точное нахождение этого среднего положения «зайчика» на шкале прибора.

Практика показывает, что без особой погрешности вместо определения среднего положения «зайчика» значительно удобнее и быстрее определять какое-либо из крайних положений его. В этом случае за показания прибора принимают то деление шкалы, которого «зайчик» периодически касается.

По полученным данным строят график на миллиметровой бумаге. Каждой чувствительности гальванометра соответствует отдельная прямая градуировочная линия.

8. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Полярнографически производят лишь сравнение концентраций. Чтобы перейти от концентрации к весовому количеству, нужно знать исходный объем раствора, в котором заключен искомый ион.

Если через c обозначить концентрацию, найденную с помощью градуировочного графика, выраженную в миллиграммах металла

на 100 мл раствора, а через V — объем раствора, в котором растворена навеска a (выраженная в мг), то искомое содержание X в процентах составит

$$X = \frac{c_r V \cdot 100}{a \cdot 100} = \frac{c_r V}{a} \%.$$

Расчет может быть упрощен, если привести объем раствора, в котором растворена навеска, к такой величине, чтобы отношение $\frac{V}{a}$ оказалось кратным десяти. При проведении массовых определений навеска обычно берется равной 250, 500 и 1000 мг, а объемы растворов соответственно определяются мерными колбами емкостью 25, 50 и 100 мл; в этом случае отношения $\frac{V}{a}$ принимают значения 1, 0,1 и 0,01.

II. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ, КАДМИЯ И ЦИНКА В РУДАХ

Для полярнографического определения меди, кадмия и цинка в качестве инертного электролита (фона) чаще всего применяют водный раствор аммиака и хлорида аммония. Для устранения мешающей волны кислорода в раствор вводят сульфит натрия, а для подавления максимума — раствор столярного клея, желатины или, лучше, агар-агара.

В таком растворе волны восстановления ионов меди, кадмия и цинка лежат в следующих пределах приложенного напряжения поляризации (в в):

	Медь	Кадмий	Цинк
При применении ртутного анода . .	— 0,1—0,5	— 0,5—0,8	— 1—1,5
При применении насыщенного каломельного электрода (НКЭ) . . .	— 0,35—0,65	— 0,7—1	— 1,2—1

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Для определения меди в окисленных и сульфидных рудах навеску разлагают кислотами, избыток последних нейтрализуют аммиаком и после обработки всей пробы определенным объемом хлоридно-аммиачного раствора (фона) и доведения общего объема раствора до определенной величины производят визуальное полярнографирование с помощью ртутного капельного электрода. Определению мешает кобальт, если содержание его в руде превышает 0,5%. В этих случаях медь необходимо предварительно выделить. Выделенный тем или иным способом осадок меди переводят в раствор и полярнографируют.

В растворах, подготовленных для полярнографирования, часто оказывается возможным определить наряду с медью также цинк и, реже, кадмий.

При содержании меди в руде в пределах 0,01—5%, а кобальта менее 0,5% можно рекомендовать следующий метод.

Навеску тонкоистертой руды 0,5—1 г обрабатывают в стакане (емкостью 100 мл) 10 мл конц. HCl, кипятят 5 мин. (до прекращения выделения сероводорода), добавляют 5—10 мл конц. HNO₃ и вываривают раствор до начала выделения солей. По охлаждении прибавляют 2—3 мл конц. H₂SO₄ и нагревают почти до полного прекращения выделения паров серной кислоты. По охлаждении приливают 5—10 мл воды, кипятят до растворения сульфатов, после чего раствор охлаждают, нейтрализуют 25% раствором NH₄OH до появления осадка, который с помощью 20 мл хлоридно-аммиачного фона (содержащего сульфит и желатину) переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Стакан ополаскивают водой и доводят раствор в колбе этой водой до метки. Хорошо перемешивают и дают отстояться 0,5 часа. Прозрачную отстоявшуюся жидкость сливают в электролизер и полярографируют в указанных выше пределах напряжения поляризации.

При содержании меди более 5% полярографируемый раствор разбавляют в несколько раз, отбирая из мерной колбы пипеткой точно 10 или 25 мл отстоявшегося раствора, переносят в другую мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 20 мл фона, содержащего сульфит и желатину, доводят водой до метки, перемешивают и полярографируют через 30 мин.

Процентное содержание находят по градуировочному графику, построенному по данным результатов измерений нескольких стандартных растворов, содержащих известные количества меди.

Если определяемый элемент содержится в количестве долей процента или руда содержит более 10% Fe, то в эталонные растворы,готавливаемые для построения графика, вводят сульфат окисного железа из расчета 100 мг Fe на пробу.

При полярографическом определении обращают внимание на то, чтобы измерение диффузионного тока в испытуемом растворе производилось при той же температуре, что и в стандартных растворах.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ

Для определения кадмия в рудах навеску разлагают кислотами, удаляют мешающую определению медь, нейтрализуют избыток кислоты, всю пробу обрабатывают известным объемом хлоридно-аммиачного раствора (фона) и визуальнo полярографируют с помощью ртутного капельного электрода после доведения общего объема раствора до определенной величины.

Полярографическому определению кадмия мешает медь, если содержание ее растворимых форм в породе превышает 0,1—0,2%, а также никель и кобальт. В зависимости от состава и характера породы (сульфидная или окисленная руда) применяют один из описанных ниже методов.

Упрощенный метод определения кадмия и цинка в сульфидных рудах

Метод применим при содержании кадмия и цинка 0,1—5% и содержании соединений меди, растворимых в соляной кислоте, менее 0,2% и марганца менее 0,5%.

Определениям мешают никель и кобальт.

Метод основан на том, что минералы, содержащие кадмий и цинк, разлагаются соляной кислотой, в то время как пирит и минералы, содержащие сульфиды меди (халькопирит и другие), ею почти не разлагаются. Таким образом, при обработке сульфидной руды соляной кислотой кадмий и цинк практически полностью переходят в раствор, а мешающая определению кадмия медь остается в нерастворимом остатке.

В отсутствие мешающих элементов чувствительность метода при навеске руды 1—2 г лежит в пределах тысячных долей процента кадмия и цинка.

Ход анализа. Навеску мелкоистертой пробы 1—2 г помещают в стакан емкостью 100—150 мл, добавляют 25 мл HCl (1:1) и кипятят 20—25 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывают через тампон из бумажной массы. Осадок на фильтре промывают несколько раз горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Фильтрат и промывные воды кипятят несколько минут с 5—6 каплями перекиси водорода до полного окисления перешедшего в раствор железа, после чего раствор упаривают до объема 5—10 мл. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, затем нейтрализуют 25% раствором NH_4OH до появления гидратов. После этого добавляют 20 мл хлоридно-аммиачного фона, доводят содержимое колбы до метки водой и тщательно перемешивают. Для полного восстановления находящегося в растворе кислорода пробе дают постоять 20—30 мин., после чего остановившийся прозрачный раствор сливают в электролизер и полярографируют в указанных выше пределах напряжения поляризации.

Процентное содержание кадмия и цинка находят по градуировочному графику, построенному по данным результатов измерений нескольких стандартных растворов, содержащих известное количество кадмия и цинка.

Если анализируемые породы содержат много железа, способного ирреверсивно перейти в солянокислый раствор, то в стандартные растворы, подготовленные для построения градуировочного графика, вводят хлорное железо из расчета 50—100 мг Fe на пробу.

При анализе руд одного какого-либо месторождения приготовленные стандартных растворов лучше всего производить, исходя из раствора, полученного разложением по описанному методу пустой или бедной кадмием и цинком пробы. В этом случае перед построением градуировочного графика в результаты измерений необходимо

вводить поправку на опыт, полученный с этим раствором до введения в него кадмия и цинка.

При полярографировании во всех случаях обращают внимание на то, чтобы измерения диффузионных токов в испытуемом растворе и стандартных растворах производились при одной и той же температуре.

Определение кадмия в окисленных рудах

Метод применим при содержании кадмия 0,001—5%. Определению мешают никель и кобальт.

Если в породе содержится более 0,2% Си в виде легкорастворимых соединений, то в ходе подготовки пробы для определения кадмия медь необходимо предварительно отделить.

Описываемый метод определения кадмия по сравнению с предыдущим более сложен и продолжителен, но зато более универсален и может быть применен к рудам различного состава. Кроме того, он позволяет повысить чувствительность определения примерно в 5—10 раз, если окончательный объем полярографируемого раствора принять равным 5—10 мл (вместо 50 мл), применяя для этой цели мерные пробирки емкостью 5—10 мл.

Замечено, что в богатых свинцом рудах, содержащих 25% и более свинца, результаты определения кадмия оказываются уменьшенными, если при разложении руд применяют серную кислоту. Аналогичное влияние оказывает и образующийся в ходе анализа сульфат кальция.¹

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной пробы 1—2 г помещают в коническую колбу из жаростойкого стекла емкостью 200 мл, смачивают водой, прибавляют 10—15 мл конц. HCl, кипятят 5—10 мин. до удаления сероводорода, прибавляют 10—15 мл конц. HNO₃ и снова кипятят до прекращения выделения окислов азота. Прибавляют 5 мл конц. H₂SO₄ и нагревают до появления паров серной кислоты.

Раствор охлаждают, прибавляют 50 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения и, не отфильтровывая нерастворимый остаток и выпавший осадок сульфата или хлорида свинца, осаждают аммиаком полуторные окислы. Осадок отфильтровывают и промывают 1—2 раза горячей водой, содержащей небольшое количество хлорида аммония. Затем осадок гидроокисей смывают с фильтра водой в колбу, в которой производилось осаждение, растворяют в минимальном количестве разбавленной серной

¹ Если проба содержит много свинца или кальция, то вместо прибавления серной кислоты раствор упаривают досуха, обмывают стенки колбы минимальным объемом соляной кислоты и вновь упаривают досуха. Затем сухой остаток смачивают соляной кислотой, прибавляют 50 мл воды и далее поступают так, как описано выше.

кислоты (1:1) и вновь осаждают аммиаком. Осадок отфильтровывают и промывают 2—3 раза горячей водой, содержащей хлорид аммония. Осадок выбрасывают.

Оба фильтрата соединяют и кипятят до удаления аммиака и сокращения объема примерно до 100 мл. Раствор подкисляют 2—5 мл H_2SO_4 (1:1), осаждают медь, прибавляя по каплям 1—5 мл 10% раствора $Na_2S_2O_3$, кипятят до коагуляции осадка, после чего осадок отфильтровывают, промывают несколько раз горячей водой и выбрасывают.

Фильтрат кипятят до полного разложения тиосульфата натрия и коагуляции выпадающей при этом серы; затем его нейтрализуют аммиаком до появления слабого не исчезающего запаха аммиака. Раствор нагревают почти до кипения и осаждают кадмий и часть содержащегося в пробе цинка, прибавляя 10—15 мл 2% раствора Na_2S .¹ Сульфид натрия прибавляют постепенно, небольшими порциями, при интенсивном перемешивании. Если проба содержит небольшое количество цинка и характерный осадок сульфида цинка не появляется, то для полного осаждения кадмия в пробу вводят 2—3 мл раствора сульфата цинка (содержащего 5 мг Zn в 1 мл).

Для лучшей коагуляции раствор с осадком сульфидов нагревают в течение часа на водяной бане, фильтруют (фильтр с красной лентой) и промывают 1—2 раза горячей водой, содержащей сульфид натрия. Осадок смывают в колбу, в которой производилось осаждение. Оставшуюся на фильтре часть осадка растворяют в горячей концентрированной соляной кислоте. Затем в колбу добавляют еще 10 мл кислоты и кипятят до полного растворения сульфидов, после чего прибавляют 10—20 капель пергидроля и упаривают раствор до 3—5 мл. Раствор нейтрализуют аммиаком, переносят в колбу емкостью 50 мл, добавляют 20 мл хлоридно-аммиачного фона с сульфитом натрия и желатиной, доводят водой до метки, перемешивают и через 20—30 мин. полярографируют в указанных пределах напряжений поляризации.

При определении очень малых количеств кадмия (0,001—0,05%) навеску руды следует увеличить в два-три раза, а последнее разведение упаренного и нейтрализованного раствора производить в градуированной (центрифужной) пробирке емкостью 5—10 мл, применяя соответственно 2—4 мл хлоридно-аммиачного фона.

Процентное содержание кадмия определяют по градуировочному графику.

¹ При введении сульфида натрия раствор может стать сильнощелочным, что легко узнать по яркой окраске фенолфталеина. В этом случае осадок сульфидов приобретает коллоидный характер и проходит через фильтр. Во избежание этого к раствору добавляют несколько капель соляной кислоты (1:1) пока окраска фенолфталеина не перейдет в светлорозовую.

Реактивы

1. Хлоридно-аммиачный раствор. В колбу емкостью 1 л вносят 100 г NH_4Cl , добавляют 150 мл 25% раствора NH_4OH и доводят объем водой до 1 л. Перед работой на каждые 100 мл раствора добавляют 1–2 г Na_2SO_3 и 2–3 мл 1% раствора желатин.

2. Сульфит натрия кристаллический.

3. Желатина — 1% раствор.

4. Перекись водорода — 30% раствор.

5. Стандартный раствор меди с содержанием ее 1 мг/мл. 1 г Cu^{2+} (х. ч.) растворяют в небольшом объеме азотной кислоты, раствор выпаривают с 10 мл серной кислоты (1:1) до появления паров, разбавляют водой, переносят в мерную колбу и добавляют воды до 1 л.

6. Стандартный раствор кадмия с содержанием его 1 мг/мл. 1 г металлического кадмия растворяют в небольшом объеме смеси соляной и азотной кислот и выпаривают досуха. Остаток смачивают соляной кислотой (несколько мл метиллитрами), добавляют воду, кипятят до растворения солей, количественно переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

*** Метод определения кадмия, принятый в лаборатории ВСЕГЕИ**

В лаборатории ВСЕГЕИ при определении кадмия отделение меди производится электролизом из азотнокислого или сернокислого раствора или металлическим железом из солянокислого раствора.¹ При этом методе отпадает необходимость последующего осаждения кадмия с цинком сульфидом натрия.

Ход анализа. Навеску пробы 1–2 г нагревают в течение часа с 15–20 мл конц. HNO_3 . Затем раствор разбавляют водой до 100 мл и выделяют медь электролизом на платиновых или алюминиевых окисированных электродах при потенциале напряжения 2,1 в.

После отделения меди раствор выпаривают до 10–20 мл, прибавляют 5 мл конц. HNO_3 , 15–20 мл конц. HCl , нагревают до прекращения выделения окислов азота, выпаривают досуха, смачивают соляной кислотой и снова выпаривают досуха. Такую обработку повторяют до полного удаления азотной кислоты, после чего приливают 5 мл конц. HCl , 20–30 мл горячей воды и нагревают до растворения солей.

Пробу вместе с нерастворимым остатком переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки хлоридно-аммиачным фоном.

После охлаждения часть отстоявшегося раствора переносят в электролизер и полярографируют при потенциале 0,7–1,1 в.

Содержание кадмия находят по градуировочному графику.

Медь можно также отделять металлическим железом. После обработки породы кислотами и удаления избытка последних остаток растворяют в небольшом объеме (около 20 мл) соляной кислоты (1:8), кипятят и по охлаждению (30–40°) вносят в раствор

¹ Д. П. Щербова (с сотр.) [36, стр. 121] предлагает для этой цели применять металлический свинец; однако железо представляет большие удобства в работе. *Прим. ред.*

железную проволоку. Когда основное количество меди выделится на проволоке, последнюю вынимают и помещают в раствор не-много железного порошка. Через полчаса раствор фильтруют, прибавляют 5--6 капель перекиси водорода (для окисления железа) и кипятят до разложения перекиси. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу, нейтрализуют, добавляют хлоридно-аммиачный фон и избыток сульфата натрия для разрушения остатков перекиси и полярографируют как обычно.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА

Для определения цинка навеску руды разлагают кислотами, нейтрализуют избыток кислоты, всю пробу обрабатывают известным объемом хлоридно-аммиачного раствора (фона) и визуально полярографируют с помощью ртутного капельного электрода после доведения общего объема до определенной величины.

Определению цинка мешают значительные количества марганца (больше 0,5%), а также никель и особенно кобальт.

Марганец встречается в рудах довольно часто. Это обстоятельство заставляет особенно осторожно относиться к анализу руд, качественный состав которых не определен. Присутствие мешающих количеств марганца в подготовленной к полярографированию пробе определяется довольно легко по характеру верхней площадки «цинковой волны», которая в этом случае не остается горизонтальной, а имеет все возрастающий наклон и вскоре переходит в волну марганца, расположенную между волной восстановления ионов цинка и аммония (фона).

Марганец удаляется из раствора осаждением его в виде гидрата двуокиси. Если содержание марганца в породе не превышает 5%, удобно проводить его окисление пергидролем непосредственно в хлоридно-аммиачном растворе. Осадок гидратов двуокиси марганца не отделяют от раствора. Избыток перекиси водорода восстанавливают сульфитом натрия непосредственно перед определением цинка.¹

Никель и кобальт содержатся в цинковых рудах довольно редко. По предложению В. В. Борейской и Л. Д. Наронович [5], мешающее влияние небольших количеств никеля может быть устранено, если для подавления полярографического максимума вместо желатинны применять раствор агар-агара. В присутствии агар-агара волны восстановления никеля и цинка, обычно почти совпадающие, распадаются на две волны: волну восстановления ионов никеля и затем волну восстановления ионов цинка, что в ряде случаев позволяет производить полярографические определения никеля и цинка в

¹ Для руд с особенно сложным составом Л. Д. Долаберидзе рекомендует предварительно отделить полугорные окислы, дважды осаждая их в присутствии окислителя.

одном и том же растворе.¹ Присутствие кобальта значительно осложняет анализ, так как волна восстановления ионов кобальта в аммиачной среде почти полностью совпадает с волной цинка. Методы химического отделения кобальта от цинка очень сложны. Поэтому при установленном содержании кобальта в породе порядка сотых или одной-двух десятых долей процента удобнее в данные полярографического определения цинка вводить поправку на содержание кобальта, не отделяя его. Величину поправки находят по вспомогательному графику, построенному по данным полярографирования растворов, содержащих вместе с цинком также различные количества кобальта.

Как правило, в растворах, подготовленных к полярографическому определению цинка, одновременно можно определить медь и реже кадмий.

Упрощенный метод определения цинка в рудах, содержащих менее 0,5% Мп

Метод применим при содержании 0,01—5% Zn. Определению мешают никель и кобальт.

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной пробы 1—0,5 г помещают в стакан емкостью 100 мл, прибавляют 10 мл конц. HCl и кипятят 5 мин. до прекращения выделения сероводорода. Затем добавляют 5—10 мл конц. HNO₃ и выпаривают до выделения солей, после чего охлаждают, прибавляют 2—3 мл конц. H₂SO₄ и нагревают почти до полного прекращения выделения паров серной кислоты. По охлаждении приливают 5—10 мл воды и кипятят для растворения сульфатов. Вновь охлаждают, нейтрализуют раствор 25% NH₄OH до появления гидратов и количественно переносят в черную колбу емкостью 50 мл при помощи 20 мл аммиачного фона, содержащего сульфит натрия и желатину. Стакан ополаскивают водой, раствор в колбе доводят водой до метки, хорошо перемешивают и дают отстояться 20—30 мин. Прозрачную отстоявшуюся жидкость сливают в электролизер и полярографируют.

Высоту полярографической волны цинка определяют в указанном выше интервале напряжения поляризации. При содержании цинка более 5% полярографируемый раствор разбавляют в несколько раз, для чего из мерной колбы отбирают пипеткой 10 или 25 мл отстоявшегося раствора, переносят в другую мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 20 мл фона, содержащего сульфит натрия и желатину, доводят водой до метки, перемешивают и полярографируют через 30 мин.

Процентное содержание находят по градуировочному графику, построенному по данным результатов измерения нескольких стандартных растворов, содержащих известное количество цинка.

¹ По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, количества никеля, не превышающие 0,5%, определению цинка не мешают.

Если цинк содержится в количестве долей процента или руда содержит большое количество железа, то в стандартные растворы,готавливаемые для построения градуировочного графика, вводят хлорное железо из расчета 50—100 мг Fe на пробу.

При полярнографическом определении обращают внимание на то, чтобы измерение диффузионного тока в испытуемом растворе производилось при той же температуре, что и в стандартных растворах.

Определение цинка в рудах, содержащих до 5% Mn

Навеску разлагают кислотами, сернокислые соли переводят в раствор и последний нейтрализуют аммиаком до появления осадка гидроокисей, как при первом варианте. Затем пробу переносят в мерную колбу емкостью 50 мл при помощи 20 мл хлоридно-аммиачного фона, не содержащего сульфита натрия и желатины.¹ Стакан ополаскивают водой, сливают промывные воды в колбу, не доводя, однако, раствор до метки примерно на 5 мл.

Пробу хорошо перемешивают, после чего в ней на холоду окисляют марганец перекисью водорода, которую прибавляют по каплям, встряхивая каждый раз содержимое колбы. Перекись водорода прибавляют до тех пор, пока осадок гидратов не перестанет изменять свой цвет от выпадающей гидратированной двуокиси марганца.² После часа стояния в раствор вносят 2 г Na_2SO_4 , 1 мл 1% раствора желатины, доводят его водой до метки, хорошо перемешивают и дают отстояться в течение 20—30 мин.

Прозрачную отстоявшуюся жидкость сливают в электролизер и полярнографируют. Измерение высоты полярнографической волны и вычисление концентрации цинка производят как указано выше.

* Определение цинка в рудах, содержащих никель, кобальт, марганец и большие количества меди и железа

Для определения цинка в рудах сложного состава в лаборатории ВСГ.ГЕИ [36] разработаны методы, основанные на выделении цинка в виде роданидного комплекса и соединения с метиловым фиолетовым.

Выделение цинка в виде роданидного комплекса

Метод (стр. 475) основан на экстрагировании роданидных комплексов цинка, железа и части других металлов изоамиловым спиртом с последующим отделением цинка от сопутствующих элементов с помощью сернокислого раствора роданида аммония.

¹ 100 г NH_4Cl и 150 мл 25% раствора NH_4OH растворяют в воде и доводят водой до 1 л.

² Если содержание марганца превышает 1%, то для уменьшения потерь цинка лучше основную массу марганца выделить персульфатом аммония в очень слабо кислом растворе (стр. 355). Оставшуюся часть марганца доосаждают перекисью водорода в хлоридно-аммиачном растворе. *Прим. ред.*

Из полученной спиртовой вытяжки цинк извлекают аммиачным раствором хлорида аммония и полярографируют как обычно.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—2 г разлагают 25 мл свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот (3 ч. HCl и 1 ч. HNO₃). После прекращения выделения окислов азота прибавляют 5 мл H₂SO₄ (1:1) и выпаривают до выделения ее паров. Затем раствор охлаждают, прибавляют небольшое количество воды и вновь выпаривают до выделения густых паров серной кислоты. После охлаждения прибавляют 20 мл воды, кипятят до растворения солей, снова охлаждают, прибавляют 10 мл 25% раствора NH₄SCN и 25 мл изоамилового спирта и встряхивают в делительной воронке в течение 1 мин. Водный слой сливают. Спиртовый слой промывают дважды промывной жидкостью (см. «Реактивы»), добавляя ее каждый раз по 25 мл.

Затем извлекают цинк из спиртового слоя, встряхивая его в течение 1 мин. с 10 мл аммиачного раствора хлорида аммония. Для полноты извлечения экстрагирование аммиачной жидкостью производят дважды. Аммиачный раствор, содержащий цинк, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки аммиачным фоном. Для полярографирования берут небольшую часть раствора. Содержание цинка определяют по градуировочному графику, построенному на стандартных растворах цинка, к которым до экстрагирования цинка изоамиловым спиртом добавляют по 1 мл 25% раствора FeCl₃.

Реактивы

1. *Роданид аммония* — 25% раствор.
2. *Промывная жидкость*. На 1 л воды берется 250 мл 25% раствора NH₄SCN и 6 мл H₂SO₄ (1:1).
3. *Аммиачный раствор хлорида аммония*. На 1 л воды берется 75 мл 20% раствора NH₄OH и 75 мл 20% раствора NH₄Cl.
4. *Изоамиловый спирт*. Очистка и регенерация изоамилового спирта — см. стр. 477.
5. *Аммиачный фон*. На 1 л раствора берется 100 г кристаллического Na₂SO₄, 50 г NH₄Cl, 100 мл 20% раствора NH₄OH и 100 мл 2% раствора желатин.

Выделение цинка метиловым фиолетовым

Метод применим при значительных содержаниях никеля, кобальта и марганца, но не при слишком высоком содержании меди: он целесообразен также при определении малых количеств цинка в железных рудах.

Ход анализа. Руду разлагают смесью кислот, раствор переводят в солянокислый и выделяют цинк метиловым фиолетовым (стр. 473).

Полученный осадок комплексного соединения цинкметилфиолетового озолют, остаток растворяют в минимальном количестве соляной кислоты, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят до метки хлоридно-аммиачным раствором (фоном) и полярографируют как обычно.

III. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В РУДАХ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ЦИНК

Для поляррографического определения меди, никеля и кобальта в рудах в качестве инертного электролита или поляррографического фона часто применяют хлоридно-аммиачный раствор. Однако использовать этот раствор можно лишь при анализе сравнительно бедных руд, в которых содержание никеля и кобальта не превышает десятой доли процента. Значительно лучшие результаты получаются, если в качестве комплексообразователя вместо раствора аммиака применять пиридин [4].

Пиридиновый раствор позволяет при определенных условиях получать даже для больших количеств никеля и кобальта две отчетливые волны, потенциалы полуволн которых разнятся между собой примерно на 0,3 в.

Применение пиридина благоприятно еще тем, что он, как это было показано Э. А. Остроумовым [21], образует стойкие комплексы с медью, никелем и кобальтом и позволяет осаждать при невысоком значении pH (5,5) мешающие поляррографированию ионы трехвалентного железа и хрома в форме гидроокисей, не соосаждающих медь, никель и кобальт.

С. А. Плетенев и Т. В. Арефьева [6] разработали метод поляррографического определения никеля и кобальта в рудах, шлаках и агломератах, применив в качестве фона хлоридно-пиридиновый буфер (при pH = 5,5), а для подавления максимума — свежеприготовленный раствор желатины. Растворенный кислород удаляется продуванием через раствор водорода в течение 20—25 мин., что значительно усложняет определение.

Проведенное нами совместно с В. И. Титовым и В. А. Хализовой исследование оптимальных условий совместного поляррографического определения меди, никеля и кобальта в пиридинсодержащих растворах показало, что лучшие результаты получаются, если значения pH раствора лежат в пределах от 7 до 8. При этих значениях pH ионы меди, никеля и кобальта дают хорошо выраженные поляррографические волны. В этих условиях для подавления максимума можно применять любые поверхностно-активные вещества, а растворенный кислород устранять добавлением в раствор небольшого количества сульфата натрия. Для того чтобы создать в испытуемом растворе нужное значение pH, в качестве поляррографического фона предложен раствор, содержащий пиридин, буру и борную кислоту, обладающий большой буферной емкостью.

В пиридиново-боратном растворе волны восстановления ионов меди, никеля и кобальта лежат в следующих пределах приложенного напряжения поляризации (в в):

Медь	Никель	Кобальт
------	--------	---------

При применении насыщенного каломелевого электрода (НКЭ) . . .	0,2—0,5	0,5—0,9	0,9—1,3
---	---------	---------	---------

Метод одновременного определения меди, никеля и кобальта в рудах применим при содержании этих металлов 0,05—5% и кадмия меньше 0,1%. Цинк мешает определению кобальта.

При содержании в навеске пробы железа до 130 мг должен применяться борно-боратный раствор А; при содержании 130—200 мг (железные руды) — борно-боратный раствор Б.

Ход анализа. Навеску руды 0,25—0,5 г в стакане емкостью 100 мл обрабатывают 7—15 мл конц. HCl и при слабом нагревании упаривают до влажных солей.

Добавляют 2—3 мл конц. HNO₃ и, избегая перегрева, выпаривают досуха. Прибавляют 2—3 мл конц. HCl и упаривают до влажных солей. Обработку соляной кислотой повторяют 2—3 раза.

Пробу охлаждают, добавляют 3 мл HCl (1:1) и 10—15 мл воды и нагревают до кипения для растворения солей. Полученный раствор охлаждают и переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Раствор нейтрализуют щелочью до появления осадка гидратов или покраснения бумажки конго, после чего приливают 2 мл HCl (1:1) и по каплям 2,5 мл пиридина, часто встряхивая содержимое колбы. Раствор в колбе доводят до метки водой и хорошо перемешивают. В другую мерную колбу емкостью 25 мл предварительно вносят около 100 мг кристаллического Na₂SO₃, после чего в нее из первой колбы переливают точно 10 мл прозрачного пиридинового раствора пробы, добавляют 3 мл 1% раствора желатинны (или рыбьего пузыря), доводят объем колбы до метки борно-боратным раствором и хорошо перемешивают. Для руд, в которых содержание железа и алюминия в сумме не превышает 50%, берут борно-боратный раствор А, в то время как для руд с содержанием железа и алюминия, большим 50%, — борно-боратный раствор Б.

Полученный раствор переносят в электролизер и полярографируют между указанными выше пределами приложенного напряжения поляризации.

Процентное содержание меди, никеля и кобальта определяют по калибровочным графикам, построенным по данным измерения и приготовленных в аналогичных условиях стандартных растворов с известным содержанием меди, никеля и кобальта.

Реактивы

1. Едкий натр — 10% раствор.
2. Сульфит натрия — кристаллический.
3. Пиридин, перегнанный (температура кипения 114—115°).
4. Раствор желатинны (или рыбьего пузыря). 1 г желатинны или мелко нарезанного рыбьего пузыря растворяют при нагревании в 100 мл дистиллированной воды.
5. Борно-боратный раствор А. В 1 л дистиллированной воды при нагревании (не доводя до кипения) растворяют 10 г H₃BO₃ и 50 г Na₂B₄O₇ · 5H₂O.
6. Борно-боратный раствор Б. В 1 л дистиллированной воды растворяют при нагревании (не доводя до кипения) 20 г H₃BO₃ и 100 г Na₂B₄O₇ · 5H₂O.

IV. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА В РУДАХ

Определение свинца полярнографическим методом может быть произведено либо в солянокислой среде, содержащей избыток хлорида натрия, либо в концентрированном растворе ацетата натрия [10]. Особым преимуществом метода с использованием солянокислого раствора (фона) является то, что он во многих случаях применим для анализа руд, содержащих барий [9].¹ Он может быть использован для ускоренного определения свинца в рудах, содержащих от сотых долей до 3—5% Pb. Определение возможно и при содержании свинца в породе более 5%, если при этом исходить из меньших навесок. Однако в этом случае полученные результаты менее точны и их необходимо чаще контролировать химическим путем.

Определению свинца полярнографическим методом в солянокислой среде мешают главным образом трехвалентное железо, большие количества меди, мышьяк, сурьма, висмут и растворенный кислород воздуха. Влияние этих веществ устраняется обработкой раствора порошком металлического железа, восстановленного водородом [7].

Олово и кадмий также мешают определению, но поскольку содержание этих элементов в свинцовых рудах обычно невелико, их влиянием, как правило, пренебрегают.

Следует отметить, что определению свинца в солянокислом растворе мешает также остающийся в нерастворимом остатке пирит. При введении в такую пробу порошка железа выделяется сероводород и проба оказывается испорченной. Поэтому если в разлагаемой пробе содержится пирит, что легко обнаружить по цвету и характеру нерастворимого остатка, то перед добавлением порошка железа раствор должен быть отфильтрован или слит с нерастворимого остатка.

Для определения свинца при больших его содержаниях в пробе в качестве полярнографического фона применяют 20—35% раствор CH_3COONa . Преимущество ацетатного метода заключается в том, что он может быть применен к рудам, содержащим 1—60% Pb. В этом случае пробу разлагают соляной и азотной кислотами, после чего свинец переводят в сернокислые соли с помощью сульфата калия [11]. Нерастворимый остаток и выпавшую соль свинца отделяют от основной части раствора декантацией и обрабатывают при нагревании концентрированным раствором ацетата натрия, имеющим $\text{pH} = 6$. Полученный раствор, после охлаждения и добавления желатины, полярнографируют.

¹ Практика показывает (Е. В. Снопина, Казахский Гос. Университет, В. М. Красикова, ВСЕГЕИ), что предложенное нами разложение баритсодержащих руд в растворе соляной кислоты с добавлением хлорида бария дает наиболее полное извлечение свинца из руд.

Определению свинца по ацетатному методу непосредственно ничто не мешает, однако и этот метод имеет ограничение, так как не удается точно определять свинец при содержании его в руде менее 1%. Кроме того, при осаждении свинца в виде сульфата на этот метод, повидимому, распространяются все те ограничения, которые имеют место при применении ацетатного метода для анализа руд, содержащих барий [9].

При указанных недостатках ацетатный метод имеет то преимущество, что дает возможность определять медь, цинк и свинец из одной навески.

В зависимости от применяемого вспомогательного электрода и инертного электролита визуальное полярографическое определение производят при следующих напряжениях поляризации (в в):

	HCl	CH ₃ COONa
Ртутный анод (дно)	—	0,4—0,9
Насыщенный каломельный электрод (НКЭ)	0,25—0,65	0,25—0,65

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУДАХ¹

Ход анализа. Навеску тонкоистертой пробы 1 г помещают в коническую колбу емкостью 100—150 мл, прибавляют 25 мл HCl (1 : 1)² и, накрыв колбу воронкой, кипятят 15 мин. После этого добавляют 5 г NaCl и вновь нагревают до кипения. Затем раствор переносят в мерную колбу емкостью 10 мл, прибавляют 2 мл раствора желатин и по охлаждению доводят водой до метки.

Часть отстоявшегося солянокислого раствора наливают в сухую пробирку, наполняя ее почти доверху, всыпают в нее 0,2—0,3 г порошка железа, перемешивают и, закрыв пробирку ватным тампоном, дают отстояться 1—1,5 часа.³ Отстоявшийся прозрачный раствор осторожно сливают в электролизер и полярографируют.

Высоту волны свинца измеряют в указанных выше пределах напряжений поляризации.

Если содержание свинца немногим выше 5%, то из мерной колбы отбирают аликвотную часть, разбавляют ее в мерной колбе 1 н. раствором HCl и поступают далее так, как было описано выше.

Реактивы

1. Желатина — 1% раствор.
2. Железо металлическое — в порошке, восстановленное водородом.
3. Хлорид натрия — кристаллический.

¹ Наилучшие результаты метод дает при содержании в породе не более 3—5% Pb. При содержании свинца более 5% следует исходить из навески пробы 0,25—0,5 г.

² При разложении баритсодержащих руд одновременно с соляной кислотой добавляют 5 мл 10% раствора BaCl₂.

³ Если нерастворимый остаток окрашен в темный цвет, что указывает на возможное присутствие в пробе пирита, то перед прибавлением железа раствор надо отфильтровать.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА, МЕДИ, КАДМИЯ И ЦИНКА В БОГАТЫХ РУДАХ

Метод применим при содержании 1 — 60% Pb¹ и до 1% соединений бария.

Ход анализа [10]. Навеску тонкоистертой пробы 0,5 г помещают в стакан емкостью 100 мл, обрабатывают 15 мл конц. HCl и кипятят 5—10 мин., после чего добавляют 5—10 мл конц. HNO₃ и продолжают кипячение до прекращения выделения окислов азота. Раствор выпаривают до половины объема, вводят 2 г K₂SO₄, выпаривают до образования влажных солей, затем добавляют около 50 мл воды и нагревают до растворения солей. По охлаждении и отстаивании в течение 1,5—2 час. отделяют основную часть раствора декантацией через фильтр (белая лента).

Нерастворимый остаток и осадок сульфата свинца промывают один или два раза декантацией 2% раствором K₂SO₄. В промывных водах и в фильтрате, если требуется, определяют (стр. 606) медь и цинк, а иногда и кадмий.

Часть осадка, перенесенного на фильтр, смывают обратно в стакан ацетатным фоном, затем весь сульфат свинца растворяют в 30—50 мл ацетатного фона при кипячении в течение 10—15 мин.

Раствор охлаждают, добавляют 1 мл 1% раствора желатины и вместе с нерастворимым остатком переносят при помощи ацетатного фона из стакана в мерную колбу емкостью 100 мл. Объем раствора в колбе доводят тем же раствором до метки и хорошо перемешивают.² После отстаивания прозрачную жидкость переносят в электролизер и полярнографируют. Высоту полярнографической волны определяют в указанных выше пределах поляризации.

Процентное содержание свинца находят по градуировочному графику, построенному по данным измерения высоты волны стандартных растворов.

Реактивы

1. Сульфат калия — 2% водный раствор.
2. Ацетатный фон. 350—400 г CH₃COONa растворяют в 1 л воды, кипятят и после фильтрования добавляют 8 мл ледяной CH₃COOH.
3. Желатина — 1% раствор.
4. Стандартный раствор свинца с содержанием его 5—10 мг/мл.

V. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА В РУДАХ

Полярнографическое определение олова производят в растворах, содержащих 5—6 н. соляную кислоту или соляную кислоту, насыщенную хлоридом натрия или аммония. Для подавления полярногра-

¹ По нашим данным, при анализе образцов руды, содержащих до 60% Pb, ошибка колебалась в пределах 2 отн.%, что укладывается в нормы ВКЗ [1].

² Ввиду того, что результаты измерения заметно зависят от концентрации ацетатного фона, необходимо строго следить за тем, чтобы концентрация ацетата в испытуемом и стандартных растворах была одна и та же.

фического максимума в эти растворы вводят желатину; для удаления растворенного кислорода в одних случаях через раствор продувают водород или углекислый газ, а в других — удаляют кислород, растворяя в солянокислом растворе порошок железа.

Если олово в растворе присутствует в виде четырехвалентного, то процесс его восстановления в солянокислой среде на капельном ртутном электроде происходит в две стадии.

В этом случае на полярограмме появляются две волны: первая в пределах 0,2—0,4 в, отвечающая процессу восстановления ионов четырехвалентного олова на поверхности ртутного электрода, и вторая в пределах 0,5—0,7 в, отвечающая процессу восстановления дивалентного олова до металла. Если олово присутствует в форме дивалентных ионов, то на полярограмме появляется лишь одна волна восстановления.

Иной характер приобретает полярограмма восстановления четырехвалентного олова, если в солянокислый раствор ввести небольшое количество иодида калия. В этом случае обе волны восстановления четырехвалентного олова сливаются в одну общую волну, высота которой близка к сумме первых двух.

Обычно олово находится в рудах в форме касситерита и лишь в сравнительно редких случаях оно присутствует еще и в форме станнина. Практически полная нерастворимость касситерита в кислотах приводит к необходимости для разложения руды прибегать к сплавлению ее со щелочью. Получающийся раствор щелочного сплава оказывается сильно загрязненным сопутствующими элементами, многие из которых мешают полярографированию олова и, следовательно, должны быть отделены.

По сравнению с полярографическими методами определения других металлов определение олова значительно сложнее и требует больше времени, однако перед обычным объемным методом определения олова полярографический метод имеет преимущества как более производительный, особенно при анализе бедных оловянных руд.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В РУДАХ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ СТАННИНА

Метод применим при содержании олова в форме касситерита (SnO_2) от сотых долей процента до 5% [5].

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной руды 0,25—2 г заливают 25 мл свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот, нагревают в течение 30—60 мин. (до прекращения видимого разложения), разбавляют водой до 50—60 мл, вновь нагревают 10—15 мин. для растворения солей и дают отстояться. Жидкость сливают через фильтр, а осадок в стакане промывают 3 раза декантацией горячей соляной кислотой (1:2), сливая ее каждый раз через тот же фильтр. Затем осадок переносят на фильтр и промывают 5—6 раз горячей водой, фильтрат отбрасывают, а фильтр с осадком

сжигают в железном тигле. К остатку в тигле прибавляют 6 г Na_2O_2 и 2 г NaOH , нагревают до темнокрасного каления и сплавляют в течение 2—3 мин. После некоторого охлаждения еще теплый тигель помещают в стакан емкостью 150 мл и вливают в него 20—30 мл кипящей воды.

Выщелоченный раствор из тигля переносят в стакан, обмывая тигель горячей водой. Стакан помещают на песчаную баню и содержимое его упаривают до объема 1—2 мл. К остатку осторожно приливают 20 мл конц. HCl до нейтрализации щелочи, добавляя избыток кислоты в 30 мл и дают постоять в течение ночи. На следующий день стакан с содержимым нагревают на водяной бане до 70° , приливают 10 мл 1,5% раствора желатины, также нагревают до 70° и при хорошем перемешивании выдерживают при той же температуре еще в течение 30 мин.

После этого содержимое стакана переносят на фильтр, осадок промывают (4 раза по 15 мл) соляной кислотой (1:1) и затем горячей водой. Объем фильтрата с промывными водами не должен превышать 200 мл, поэтому раствор удобнее фильтровать непосредственно в мерную колбу или в мерный цилиндр такой же емкости и продолжать промывание до тех пор, пока фильтрат не достигнет этого объема.

Полученный раствор переливают в колбу или стакан, прибавляют 1—2 г порошка металлического железа (восстановленного водородом), нагревают до обесцвечивания окраски хлорного железа, быстро охлаждают и полярографируют, измеряя высоту волны в интервале напряжений от $-0,5$ до $-0,7$ в по отношению к насыщенному каломелловому электроду (НКЭ).

Полярографирование должно быть закончено не позднее, чем через 1 час после восстановления металлическим железом, до начала пожелтения раствора вследствие окисления закисного железа кислородом воздуха. Если раствор пожелтел, то его вновь следует восстановить, прибавив металлического железа.

По измеренной высоте волны посредством калибровочной кривой находят содержание олова (в миллиграммах или процентах).

Для построения калибровочной кривой готовят серию «холостых» растворов, проводя их через все стадии анализа, начиная со сплавления, и затем прибавляют к ним, перед доведением объема до 200 мл, различные количества стандартного раствора олова, 1—10 мг и более, в зависимости от предполагаемого содержания олова в объекте анализа.

В настоящее время в ВИМС установлено, что восстановленный водородом порошок железа в случае его отсутствия может быть заменен органическим восстановителем — аскорбиновой кислотой (витамина С) [8]. В случае применения аскорбиновой кислоты часть подготовленного к полярографированию раствора в количестве 10—20 мл отливают в пробирку или маленький стаканчик, всыпают в него, в зависимости от содержания в нем железа, 0,25—0,50 г

аскорбиновой кислоты и хорошо перемешивают. Через 15—20 мин., когда железо и растворенный кислород будут полностью восстановлены, производят полярографирование.

В полноте восстановления трехвалентного железа убеждаются качественной реакцией с роданидом (капельная проба на бумаге).

Само собой разумеется, что при работе с аскорбиновой кислотой градуировочный график строят по стандартным растворам, содержащим железо и восстановленным, как описано, с помощью аскорбиновой кислоты.

Реактивы

1. Свежеприготовленная смесь равных объемов концентрированных азотной и соляной кислот.
2. Желатина — 1,5% раствор.
3. Железо металлическое, восстановленное водородом (порошкообразное).

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В РУДАХ¹ СУЛЬФИДНЫМ МЕТОДОМ

Метод применим при содержании олова 0,01—10%. Определению мешают большие содержания мышьяка, сурьмы и молибдена.

Ход анализа. Навеску руды 0,25 г (в зависимости от ожидаемого содержания олова) помещают в фарфоровый тигель и обжигают в муфеле при 500° в течение 30—40 мин.

Одновременно в железном тигле обезвоживают 8-кратное количество едкого натра, нагревая его до плавления. После охлаждения пелочки на затвердевшую массу переносят прокаленную навеску пробы и осторожно нагревают до образования однородного сплава. Тигель снимают с горелки и в расплавленную массу в три-четыре приема вносят металлический натрий (очищенный от корки окислов) в количестве, равном навеске пробы, после чего сплавление продолжают, перемешивая время от времени содержимое тигля вращением.

В первой стадии сплавления сплав имеет оранжевый оттенок, который скоро переходит в темнокрасный цвет, что служит признаком конца сплавления.

Щелочное сплавление пробы можно также производить с применением перекиси натрия. В этом случае прокаленную пробу, как обычно, сплавляют в железном тигле с 6 частями Na_2O_2 и 2 частями NaOH в течение нескольких минут при темнокрасном калении.

Несколько остывший тигель ставят в стакан, в который налито 30—40 мл горячей воды, стакан закрывают стеклом и тигель осторожно наполняют горячей водой. После окончания бурной реакции сплав выщелачивают в том же стакане, под конец выщелачивания тигель извлекают из стакана и обмывают водой. Окончательный объем щелочного раствора достигает 200—250 мл.

¹ Метод разработан совместно с М. А. Понемунской и Н. В. Шмаковой.

В остывшую жидкость вводят 10 мл 20% раствора Na_2S и 2 г Na_2SO_4 , хорошо перемешивают и ставят стакан на кипящую водяную баню. Раствор время от времени перемешивают. Через 1—2 часа, после отстаивания, раствор фильтруют.

Цвет жидкости колеблется от желтого до бутылочно-зеленого. Темную окраску вызывает раствор коллоидного сульфида железа. Если оставить раствор отстаиваться в течение ночи, то, как правило, фильтраты получаются почти бесцветными. Присутствие железа в фильтрате дальнейшему определению олова не мешает. Осадок на фильтре три раза промывают 1,5% раствором Na_2S , содержащим 6 г KCl в 1 л, и затем два раза 1% раствором KCl .

Фильтрат объемом около 400 мл подкисляют (под тягой) концентрированной соляной кислотой до слабокислой реакции. Кислоту добавляют до тех пор, пока не начнется коагуляция выделяющейся серы, после чего в раствор бросают кусочек бумажки конго и продолжают прибавлять кислоту по каплям до перехода окраски бумажки в буроватый цвет, а затем добавляют еще 5 капель конц. HCl . После этого раствор нагревают почти до кипения и добавляют 5 мл 1,5% желатины, хорошо перемешивают и ставят на кипящую водяную баню до полной коагуляции осадка. Осадок сульфидов отфильтровывают и промывают пять раз горячей водой.

Фильтр с осадком переносят в тот же стакан, в котором велось осаждение, добавляют 10 мл конц. HNO_3 , стакан закрывают стеклом и осторожно нагревают. После разрушения фильтра приливают 5—7 мл конц. H_2SO_4 и нагревают до выделения белых паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают, омывают стенки стакана несколькими миллилитрами воды и вновь упаривают жидкость до паров.

По охлаждении пробу переносят в мерную колбу емкостью 50—200 мл, омывая стакан соляной кислотой (1:2), насыщенной хлоридом натрия (фон). В колбу на каждые 50 мл раствора добавляют 1 мл 1,5% желатины, доводят объем до метки тем же раствором соляной кислоты и хорошо перемешивают.

В отсутствие мышьяка и сурьмы подготовленный таким образом раствор полярнографируют, измеряя высоту волны олова между 0,5—0,7 в приложенного напряжения поляризации.¹

Содержание олова вычисляют, как обычно, по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам.

Если пробы содержат мышьяк или сурьму, то раствор, как выше описано, обрабатывают порошком железа и полярнографируют.

Содержание олова вычисляют по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам, подготовленным аналогичным путем.

¹ Содержание в растворе небольшого количества кислорода определению не мешает.

Реактивы

1. Соляная кислота (1:2), насыщенная хлоридом натрия (фон).
2. Натрий металлический или перекись натрия.
3. Сульфид натрия — 20% раствор.
4. Сульфат натрия.
5. Хлорид калия.
6. Желатина — 1,5% раствор.

***3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА МЕТОДАМИ,
ПРИНЯТЫМИ В ЛАБОРАТОРИИ ВСЕГЕИ**

В лаборатории ВСЕГЕИ [36] разработаны методы подготовки раствора, пригодные для любых форм нахождения олова, так как не всегда можно с уверенностью дать заключение о присутствии или отсутствии в руде сульфидов олова. Кроме того, в зонах окисления сульфидных месторождений встречаются коллоидные формы двуокиси олова, легко растворимые в кислотах [3].

Полярнографическому определению олова мешают свинец, вольфрам, трехвалентное железо, а также большие количества висмута, молибдена и мышьяка. Для устранения влияния этих примесей могут быть применены следующие методы:

1) повторная обработка навески азотной кислотой и подсушивание остатка, чем достигается удаление большей части цветных металлов и перевод олова в нерастворимый остаток;¹ если порода не содержит цветных металлов и сульфидов, эту операцию опускают;

2) сплавление породы с едкой щелочью и металлическим цинком;

3) осаждение большей части вольфрама, переходящего в растворимое состояние при щелочной плавке, желатиной из солянокислого раствора вместе с кремневой кислотой в виде вольфрамовой кислоты [12, 36].

Оставшиеся в растворе примеси вольфрама и других элементов при последующей обработке порошком железа выделяются в осадок или восстанавливаются до низших степеней валентности.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—1,0 г обрабатывают при нагревании 10—15 мл конц. HNO_3 и выпаривают до полного отсутствия запаха кислоты, повторяя обработку 2—3 раза. Затем добавляют 1—2 г NH_4NO_3 , 5—6 мл конц. HNO_3 , 50—60 мл горячей воды, нагревают до кипения для растворения солей и фильтруют через фильтр (силая лента) с тампоном из бумажной массы.

Осадок промывают горячей водой, а фильтрат отбрасывают. Осадок с фильтром сжигают в фарфоровом тигле, прокаливают, переносят в железный тигель, сплавляют с 3—5 г NaOH , добавляют в горячий расплав 0,2 г металлического цинка и плавят еще 3—5 мин.

¹ Ускоренный метод определения олова без обработки азотной кислотой — см. стр. 626.

Сплав выщелачивают водой и переносят в стакан. Щелочной раствор упаривают до небольшого объема, охлаждают и, прикрыв стакан стеклом, нейтрализуют соляной кислотой. После этого добавляют еще 30 мл конц. HCl , нагревают до $50-60^\circ$, приливают 5 мл 2% раствора желатины, перемешивают, снова нагревают до просветления верхней части раствора и переносят в мерную колбу. Объем раствора доводят до 100 мл и после охлаждения перемешивают.

Отливают 30—50 мл раствора в маленькую (50—70 мл) коническую колбу с пробкой, в которую вставлен клапан Бунзена, прибавляют 1—2 г металлического порошкообразного железа и восстанавливают олово на холоду или подогревают (до $40-60^\circ$) для начала реакции в течение 40—60 мин. После этого прозрачную часть раствора сливают в стаканчик емкостью 30—50 мл и полярографируют при потенциалах 0,3—0,6 в, применяя насыщенный каломельный электрод.

Процентное содержание олова в пробе находят по градуировочной кривой, построенной, как указано на стр. 602.

Реактивы

1. Стандартный раствор олова. 1 г металлического олова растворяют в 100 мл конц. HCl . Раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до метки.

Стандартный раствор олова долго хранить нельзя вследствие гидролиза соединений олова.

2. Железо металлическое — порошкообразное, восстановленное водородом.

3. Желатина — 2% раствор.

4. Металлический цинк.

5. Едкий натр.

*4. УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА В РУДАХ

Метод применим для руд, содержащих олово как в виде касситерита, так и в других формах.

Предварительную обработку азотной кислотой не производят. Большую часть свинца и вольфрама выделяют вместе с кремнеземом; мышьяк и сурьму осаждают металлическим железом.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—2 г (в зависимости от содержания олова) сплавляют в железном тигле с едкой щелочью с добавкой металлического цинка. Сплав растворяют в серной кислоте (1:2), добавляют избыток кислоты с таким расчетом, чтобы концентрация ее в растворе была 5—8%, и нагревают для растворения солей. В кипящий раствор прибавляют 2—3 капли 5% BaCl_2 и 5—10 мл 2% раствора желатины. Раствору дают постоять на теплой плитке около часа и переносят в мерный цилиндр емкостью 200 мл. Аликвотную часть раствора отфильтровывают. Фильтрат, содержащий железо, окисляют 0,3 н. раствором KMnO_4 и осаждают аммиаком олово вместе с гидроксидными другими металлов. Осадок гидро-

окисей 3—4 раза промывают 2% раствором NH_4Cl с добавкой аммиака, смывают с фильтра обратно в стакан небольшим количеством воды и промывают фильтр несколько раз небольшими порциями соляной кислоты (1:1). Осадок в стакане растворяют в соляной кислоте, переносят раствор в мерный цилиндр емкостью 100 мл, добавляют 20 мл конц. HCl , 2 мл 2% раствора желатинны и доводят объем до метки. Небольшую часть раствора, взятую для измерения, восстанавливают в конической колбе с клапаном Бунзена металлическим порошкообразным железом, восстановленным водородом. При больших содержаниях в пробе мышьяка и сурьмы растворы необходимо восстанавливать при нагревании до 50—60°; в отсутствие мышьяка и сурьмы восстановление можно проводить на холоду.

Прозрачную часть восстановленного раствора сливают в стаканчик и полярографируют, как описано выше. Содержание олова определяют по градуировочному графику, построенному на стандартных растворах олова (стр. 602).

* 5. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ОЛОВЯННЫХ РУД ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Метод разработан для определения трех форм олова — коллоидных форм двуокиси олова, станина и касситерита — и рекомендуется для руд, не содержащих деревянистых форм касситерита.

Определение коллоидных соединений олова. Навеску руды 0,5—2 г растворяют при кипячении в 50 мл H_2SO_4 (1:3) в течение 1 часа. В кипящий раствор прибавляют 3—5 капель 5% раствора BaCl_2 , кипятят еще 10 мин., охлаждают и через час отфильтровывают нерастворимый остаток. В фильтрате перманганатом калия окисляют железо и осаждают олово совместно с железом аммиаком. Осадок промывают 2% раствором NH_4Cl с небольшой добавкой аммиака, растворяют в соляной кислоте, переносят в мерный цилиндр емкостью 100 мл, прибавляют 12 мл конц. HCl , 2 мл 2% раствора желатинны и доводят объем до метки. Часть раствора, взятую для полярографирования, восстанавливают на холоду в конической колбе с клапаном Бунзена в течение часа, сливают прозрачную часть раствора в электролизер и полярографируют. Если проба содержит мышьяк и сурьму, то восстановление необходимо проводить при нагревании раствора до 50—60°.

Определение содержания олова производят по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам олова.

Определение станина. Навеску руды 0,5—2 г разлагают в течение 1 часа 30 мл конц. H_2SO_4 до выделения паров. После этого раствор охлаждают, разбавляют водой до 100—150 мл, кипятят для растворения солей, в кипящий раствор прибавляют 3—5 капель 5% раствора BaCl_2 и кипятят еще 5—10 мин. Через час раствор отфильтровывают через фильтр с белой лентой, содержащей бумажную

массу. В фильтрате перманганатом калия окисляют железо и осаждают олово совместно с железом аммиаком. Осадок промывают 2% раствором NH_4Cl с добавкой аммиака и растворяют в соляной кислоте, после чего прибавляют избыток кислоты в 12 мл, 2 мл 2% раствора желатинны и доводят объем до метки. Небольшую часть раствора восстанавливают металлическим порошкообразным железом и полярографируют.

Содержание в пробе станина вычисляют по разности между определенным по указанной методике количеством олова и количеством олова, перешедшего в раствор при обработке серной кислотой 1:3 (коллоидные формы).

Определение касситерита. Нерастворимый остаток после обработки концентрированной серной кислотой сплавляют и определяют олово в форме касситерита тем же методом, каким определяют общее содержание олова (стр. 625).

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструкция по применению классификации запасов твердых полезных ископаемых. Вып. 1, Металлы, Госгеоллиздат, 1948.
2. Клер М. М. Бюллетень ВИМС, № 1, 20 (1946).
3. Книпович Ю. Н. Записки Всероссийского минералогического общества, XXV, 145 (1946).
4. Кольтгоф И. М., Лингейн Дж. Дж. Полярография. Госхимиздат, 1948.
5. Методы ускоренного химического анализа. Труды лабораторий геологических управлений. Вып. 1, Госгеоллиздат, 1951.
6. Плетенев С. А., Арефьева Т. В. Зав. лаб., XII, 36 (1946).
7. Плетенев С. А., Дубовицкая Е. А. Зав. лаб., XII, 57 (1946).
8. Птицын Б. В., Козлов В. А. Ж. анал. хим., IV, 35 (1949).
9. Сочеванов В. Г., Понемунская М. А. Методы определения свинца в рудах. Госгеоллиздат, 1952.
10. Сочеванов В. Г. Бюллетень ВИМС, № 11—12, 1 (1950).
11. Танаишев И. В., Мищевская И. В. Зав. лаб., XII, 529 (1946).
12. Танаишев Н. А., Лоцманова М. И. Ж. анал. хим., 1, 226 (1946).
13. Фрумкин А. Н., Багоцкий З. А., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. Изд. Московского университета, 1952.

АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ И РУД РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ниже рассматриваются методы анализа минералов и руд бериллия, ниобия и тантала, редкоземельных элементов, титана, циркония и гафния, ванадия, молибдена, вольфрама, селена и теллура, золота, серебра и платиновых металлов.

В каждом разделе подробно излагается аналитическая характеристика данного элемента.

БЕРИЛЛИЙ¹

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Бериллий относится к рассеянным элементам земной коры. Минералы с высоким содержанием бериллия немногочисленны. Наиболее распространен из них *берилл* $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, содержащий иногда до 7% щелочных металлов (считая на окиси), в том числе до 3% цезия, а также примеси хрома (изумруд) и железа. Более редки чисто бериллиевые силикаты — *фенакит* Be_2SiO_4 , *берtrandит* $\text{Be}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$, а также силикаты, содержащие серу, — *гельвин* $\text{Mn}_3(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2$ и *даналит* $\text{Fe}_8(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2$. Из силикатов редкоземельных элементов можно отметить *гадолинит* $\text{Y}_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$. К группе шпинелей относится *хризоберилл* $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — минерал, отличающийся большой твердостью и исключительной стойкостью. Известны также фосфаты и бораты бериллия. В небольших количествах бериллий входит в состав циртолита и некоторых минералов группы пирохлора.

Минералы бериллия чаще всего связаны с пегматитовыми жилами, встречаются среди кислых силикатных пород и в слюдяных сланцах. В малых количествах (порядка тысячных долей процента) бериллий входит в состав многих силикатных пород.

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

По химическим свойствам бериллий близок к алюминию. Окись и гидроокись бериллия также амфотерны, но их основные свойства выражены сильнее, чем у окиси и гидроокиси алюминия.

Окись бериллия BeO — тугоплавкий белый порошок, растворимый в кислотах и щелочах. Сильное прокалывание понижает

¹ При составлении настоящего раздела использована соответствующая глава первого издания, написанная Н. В. Левенфиш.

легкость растворения окиси бериллия. С расплавленной содой окись бериллия не реагирует.

Гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ осаждается при действии аммиака или сульфида аммония на растворы солей бериллия. Представляет собой белый аморфный осадок, легко растворимый в кислотах, в едких щелочах [с образованием растворимого бериллата $\text{Be}(\text{ONa})_2$] и в растворах карбонатов щелочных металлов и аммония (с образованием растворимых карбонатных комплексов).

При прибавлении карбонатов щелочных металлов или аммония к холодному раствору соли бериллия осаждаются основные соли, растворимые в избытке осадителя и вновь выпадающие при кипячении.

Фторид бериллия хорошо растворим в воде. С фторидами натрия и калия образует комплексные соединения $(\text{Na}, \text{K})_2\text{BeF}_4$ и $(\text{Na}, \text{K})\text{BeF}_3$, растворимые в воде.

Таинин количественно выделяет бериллий из слабоаммиачных растворов в виде объемистого хлопьевидного белого осадка, легко растворимого в разбавленных растворах уксусной и минеральных кислот. Виннокислые соли не препятствуют осаждению бериллия.

Бериллий дает окрашенные соединения со многими органическими красителями.

III. МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ БЕРИЛЛИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ БЕРИЛЛИЙ

Силикаты бериллия могут быть переведены в раствор сплавлением с карбонатами щелочных металлов (стр. 77); при высоком содержании бериллия требуется большой избыток плавня и длительное сплавление.

Этот метод применяют при полных анализах и при определении бериллия весовым методом.

Все минералы бериллия разлагаются сплавлением с бурой, но анализ осложняется введением бора. Сплавление с кислым фторидом калия также разлагает минералы бериллия. При извлечении сплава водой бериллий переходит в водную вытяжку; однако наличие некоторых примесей (барий, большое количество железа и др.) мешает полноте извлечения.

Разложение плавиковой и серной кислотами применяют при анализе пород с высоким содержанием кремнезема. Следует при этом обращать внимание на полноту удаления фтора, так как самые незначительные количества его затрудняют анализ; в присутствии фтора бериллий осаждается аммиаком неполно, осадок трудно фильтруется и получаются мутные фильтраты. Необходимо поэтому двукратное выпаривание раствора с серной кислотой до полного ее удаления. Удаление избытка серной кислоты желательно также и потому, что осадок гидрата окиси бериллия легко адсорбирует ее.

При последующем прокаливании адсорбированная серная кислота удаляется с большим трудом.

Фосфаты и бораты бериллия, а также такие минералы, как даналит и гельвин, разлагаются кислотами.

Наиболее трудно проходит разложение хризоберилла. Этот минерал можно перевести в раствор только сплавлением с бурой, кислым фторидом калия или пиросульфатами.

IV. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

В общем ходе анализа бериллий сопутствует алюминию и выделяется вместе с ним из растворов солей при действии аммиака. Поэтому для весового определения бериллия основное значение имеют методы отделения бериллия от элементов, осаждаемых аммиаком.

Из этих методов наибольшее значение имеют методы разделения, основанные на осаждении бериллия в присутствии трилона Б (двунаитриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты). Бериллий не образует прочных комплексов с трилоном и в его присутствии может быть осажден из растворов в виде гидроокиси или фосфата. Алюминий, железо, кальций, магний и ряд других элементов остаются при этом в растворе в виде прочных комплексных соединений.¹ Мы приводим описание весового трилоно-фосфатного и объемного трилоно-арсенатного методов определения бериллия. Большое распространение за рубежом имеет также осаждение бериллия в виде гидроокиси при $pH = 9,6$ по методу, уточненному Брюером [9].

Кроме методов отделения бериллия от алюминия и железа с применением комплексонов можно отметить метод отделения бериллия от алюминия сплавлением с содой, причем бериллий остается в нерастворимом остатке после выщелачивания сплава водой [11, 37]. Метод применим при значительном преобладании алюминия над бериллием; достоинством его является то, что вводимые в раствор реагенты не мешают дальнейшему анализу.

Отделение бериллия от алюминия и железа может быть также осуществлено оксихинолином, танином [37, 8] и солями янтарной кислоты [1]; при этом в осадок выделяются сопутствующие элементы, а бериллий остается в растворе.

Последние методы менее удобны при сильном преобладании алюминия и железа над бериллием.

От железа бериллий может быть также отделен осаждением железа сульфидом аммония в виннокислом растворе, электролизом с ртутным катодом и осаждением гидроокиси железа едким натром.

¹ Сводку литературы по данным методам см. в работах Р. Пршибила [24]. О. А. Сонгиной [29], В. Г. Горюшиной [2].

жит алюминий. Если требуется определение алюминия, раствор подкисляют азотной кислотой и осаждают алюминий аммиаком в присутствии метилового красного; промытый осадок прокалывают и взвешивают. Осадок окиси алюминия можно сплавить с кислым фторидом калия или едкой щелочью и испытать на бериллий колориметрическим путем. По данным лаборатории ВСЕГЕИ, после получасового сплавления содержание бериллия в осадке окиси алюминия не превышает 0,03—0,04 %. Незначительное количество алюминия иногда остается в осадке бериллия; его можно отделить оксихинолиновым методом.

3. ОКСИХИНОЛИНОВЫЙ МЕТОД ОТДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

При действии оксихинолина¹ в слабокислом растворе в присутствии ацетата аммония алюминий выпадает в виде кристаллического осадка $Al(C_5H_6ON)_3$; бериллий остается в растворе. Железо осаждается совместно с алюминием.

Ход анализа. Слабокислый раствор, содержащий не более 0,1 г солей алюминия и бериллия (в пересчете на окиси), нейтрализуют аммиаком. Последний прибавляют по каплям до слабого помутнения раствора, после чего приливают кислоту до его просветления. Полученный раствор нагревают до 50° и прибавляют избыток 5% раствора оксихинолина. Если количество бериллия заметно превышает количество алюминия, следует применить избыток осадителя в 50% против теоретически необходимого для связывания алюминия; при обратном соотношении достаточен избыток осадителя в 10—20%. Затем добавляют 2 н. раствор CH_3COONH_4 до появления исчезающего осадка и еще 20—25 мл его избытка. Осадку дают отстояться, фильтруют через тигель с пористым дном, промывают холодной водой и сушат при 120—140°.

Переводный множитель на Al_2O_3 — 0,1109, на Al — 0,0587.

Если определение алюминия из этой навески не нужно или если осадок содержит также железо, фильтруют через обыкновенный фильтр.

Осаждать бериллий можно без разрушения избытка оксихинолина; но в этом случае получается очень объемистый осадок, так как гидроокись бериллия адсорбирует оксихинолин. Несколько более длительным, но более удобным является метод отделения бериллия после разрушения оксихинолина. Ниже мы приводим оба варианта осаждения бериллия.

¹ Оксихинолин применяется в виде 5% раствора в 2 н. CH_3COOH . Оксихинолин не должен содержать фенола, который может образоваться при длительном хранении препарата. Фенол препятствует полноте осаждения алюминия. Очистка препарата достигается растворением в 50% растворе CH_3COOH и последующим разбавлением раствора водой; выпадает оксихинолин.

Первый вариант. Фильтрат после отделения алюминия нагревают до кипения и постепенно прибавляют к нему небольшой избыток аммиака. Осадок, окрашенный в желтый или коричневый цвет, по охлаждении отфильтровывают и промывают 2% раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, содержащего несколько капель аммиака.

Второй вариант. Фильтрат после отделения алюминия кипятят с азотной кислотой (при этом он обесцвечивается) и осаждают бериллий из горячего раствора избытком аммиака.¹ Осадок следует фильтровать по охлаждении, так как он несколько растворим в горячих растворах. Осадок промывают 2% раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ или NH_4NO_3 , содержащим несколько капель аммиака.

Полученный тем или иным путем осадок гидроокиси бериллия сжигают в платиновом или фарфоровом тигле и прокаливают при высокой температуре до постоянного веса. Взвешивать осадок надо как можно быстрее, так как окись бериллия гигроскопична.

Получаемые по этому методу результаты анализа достаточно удовлетворительны. По данным Кольтгофа и Сендэла [10], результаты анализа слегка понижены для алюминия и повышены для бериллия. Повидимому, существенное значение имеет то, как была проведена нейтрализация раствора до прибавления осадителя.

4. ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ

Ход анализа с конечным весовым определением бериллия был приведен при описании методов его отделения от алюминия и железа. При определении надо соблюдать следующие условия.

1. Осаждать бериллий следует свеженепрегранным аммиаком, так как осадок гидроокиси частично растворяется в присутствии карбоната аммония.

Осаждение на холоду является более полным, но осадок плохо фильтруется и плохо промывается. Поэтому мы рекомендуем осаждение бериллия производить при нагревании, но перед фильтрованием раствор охлаждать.

Осадок гидроокиси бериллия склонен адсорбировать соли щелочных металлов.

2. Взвешивать окись бериллия следует в закрытом тигле и возможно быстрее вследствие гигроскопичности ее. При повторном взвешивании рекомендуется сначала поставить на чашку весов разновес и лишь затем перенести тигель из эксикатора на чашку весов.

3. Осаждение бериллия танином целесообразно при малом содержании бериллия. Осаждению не мешает присутствие карбонатов, тартратов и оксалатов.

Ход анализа. К слабокислому раствору прибавляют нитрат аммония (около 10 г на 100 мл раствора), нагревают до кипения и

¹ При малом содержании бериллия лучше добавлять немного танина.

приливают свежеприготовленный 3% раствор таннина в десятикратном количестве по отношению к окиси бериллия. К кипящему раствору прибавляют по каплям аммиак до запаха. По охлаждении осадок отфильтровывают (лучше при отсасывании) и промывают водой. Осадок прокаливают и взвешивают окись бериллия.

5. ОБЪЕМНЫЙ ТРИЛОНО-АРСЕНАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

Недостатком весовых методов определения бериллия является их продолжительность. Для быстрого определения бериллия в минералах и концентратах может быть применен объемный трилоно-арсенатный метод, разработанный в лаборатории Гиредмета В. Г. Горюшиной и Т. А. Арчаковой [4].

Бериллий осаждают в виде арсената; влияние сопутствующих элементов устраняется добавлением трилона Б. В отличие от фосфата бериллия кристаллический осадок арсената бериллия-аммония можно получить в форме, пригодной для конечного определения при однократном осаждении; при этом достигается отделение бериллия от большинства сопутствующих элементов. При осаждении бериллия в виде арсената цирконий удерживается в растворе комплексом. Присутствие фосфатов в анализируемом растворе не мешает, если содержание пятиоксида фосфора превышает содержание окиси бериллия не более чем в четыре раза. Осадок арсената бериллия-аммония растворяют в соляной кислоте и заканчивают определение иодометрическим методом.

При проверке метода на образцах бериллиевых концентратов максимальные отклонения от среднего результата составляли 1,5%.

Ход анализа. Разложение навески проводится так же, как при трилоно-фосфатном методе. Сплав выщелачивают горячей водой, прибавляют раствор до 50—60 мл, приливают 10 мл HCl (1:1) и нагревают до полного растворения осадка. К полученному раствору прибавляют 1 мл 30% раствора H_2O_2 , 7 мл 15% раствора трилона Б, 10 г NH_4NO_3 и 5 г Na_2HAsO_4 . По растворении солей приливают аммиак (1:1) до появления муты, не исчезающей при перемешивании раствора. Затем медленно вливают при помешивании 20 мл 15% раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Раствор с осадком кипятят 2—3 мин. и выдерживают на кипящей водяной бане до перехода осадка в кристаллический.¹ По охлаждении осадок отфильтровывают и промывают на фильтре холодной промывной жидкостью до исчезнове-

¹ Если в течение часа осадок не перейдет в кристаллический (это может иметь место при анализе концентратов сложного состава), раствор охлаждают, отфильтровывают осадок, растворяют его в соляной кислоте (1:3) и проводят повторное осаждение, добавив 3 мл 15% раствора трилона Б и остальные реактивы в тех же количествах что и при первом осаждении.

ния реакции на арсенат-ион (проба с нитратом серебра в нейтральной среде).

Промытый осадок растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте (1:3), собирая фильтрат в стакан, и промывают фильтр той же кислотой. Полученный раствор переносят в коническую колбу с притертой пробкой и обмывают стенки стакана соляной кислотой (1:3); общий объем раствора должен составить 150 мл.

По охлаждению к раствору добавляют 5 г КJ, закрывают колбу пробкой и через 5 мин. медленно титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В конце титрования добавляют 2 мл 0,5% раствора крахмала, после чего при энергичном взбалтывании продолжают титрование до полного обесцвечивания раствора.

1 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствует 0,000451 г Be.

Реактивы

1. Трилон Б — 15% раствор; приготовление — см. стр. 633.
2. Арсенат натрия или аммония, двузамещенный.
3. Промывная жидкость. 1% раствор NH_4NO_3 , нейтрализованный аммиаком по метиловому красному.

6. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

Для колориметрического определения бериллия предложен целый ряд органический соединений.¹ Ни один из колориметрических методов определения бериллия не является строго специфичным.

Наиболее чувствительны флуоресцентные методы с применением хинализарина и морины; по данным Сеидзла [28], реакция с морином позволяет открыть бериллий при его содержании до 0,001 $\mu/\text{мл}$.

Наибольшее распространение имеет хинализариновый метод. Хинализарин (1,2,5,8-тетраоксикантрахинон) дает с бериллием в щелочных растворах васильково-синюю окраску; в отсутствие бериллия раствор красителя окрашен в фиолетовый цвет. Присутствие алюминия не мешает определению бериллия. Гидроокиси магния, циркония, тория и редкоземельных элементов адсорбируют хинализарин, давая синий лак. Из металлов, образующих амфотерные гидроокиси, окраску с хинализарином дает только цинк.

Недостатком метода является малая стойкость щелочных растворов хинализарина. Кроме того, качество продажного препарата не всегда удовлетворительно. Поэтому значительный интерес представляет синтезированный в 1954 г. Институтом чистых реактивов новый реагент — бериллон II ИРЕА [7].

В щелочной среде бериллон дает с бериллием растворимое соединение синего цвета; окраска самого реактива в этих условиях фиолетово-красная. Определению бериллия мешают медь, кобальт и в меньшей степени магний. Редкоземельные металлы не мешают определению.

¹ О цветных реакциях на бериллий и новых колориметрических методах см. работу В. И. Кузнецова [5].

Хинализариновый метод

Ход анализа. Навеску породы 0,3—2 г разлагают в платиновой чашке смесью плавиковой и серной кислот. Содержимое чашки выпаривают до густых паров серной кислоты, затем охлаждают, обмывают края чашки водой и выпаривают содержимое досуха, чтобы полностью удалить фтор. Сухой остаток смачивают 6—8 мл конц. HCl, прибавляют 20—30 мл горячей воды и нагревают до растворения солей. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают 2—3 раза горячей водой и озоляют в платиновом тигле. Фильтрат сохраняют.

Прокаленный осадок сплавляют с 5—6-кратным количеством соды с добавкой небольшого количества (около 0,1 г) буры.¹ Сплав растворяют в соляной кислоте (1:1), раствор кипятят для удаления углекислого газа и присоединяют к основному фильтрату. Если после растворения сплава остается осадок, его отфильтровывают и отбрасывают.

В соединенном фильтрате осаждают бериллий совместно с другими гидроокисями прибавлением аммиака до отчетливого запаха. Осадок отфильтровывают и промывают 2% раствором NH_4NO_3 , содержащего аммиак.

Промытый осадок смывают с фильтра горячей водой в стакан, фильтр промывают 10 мл HCl (1:1) и затем 2—3 раза горячей водой. Полученный раствор выпаривают до объема 50—60 мл, нагревают и прибавляют к нему по каплям 10% раствор NaOH до полной нейтрализации кислоты. После этого смесь охлаждают до 40—50° и прибавляют 15 мл 10% раствора NaOH и 4—5 мл 10% раствора Na_2S . Раствор несколько раз перемешивают, очищая палочкой стенки стакана от приставших частиц, и оставляют на ночь. Если на следующий день раствор над осадком будет окрашен в зеленоватый цвет, к нему добавляют 1—2 капли 10% раствора FeCl_3 , нагревают до 40—50°, приливают 1—2 мл 10% раствора Na_2S , перемешивают и оставляют стоять до просветления. Затем раствор вместе с осадком переносят в мерные колбы емкостью 100—200 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Часть раствора отфильтровывают через сухой фильтр, предварительно обработанный 5% раствором Na_2CO_3 и высушенный. Аликвотные части раствора колориметрируют.

При отсутствии меди и других цветных металлов можно отделять железо прибавлением только едкого натра.

При определении бериллия в ходе полного анализа (из общей навески) его осаждают аммиаком вместе с алюминием и железом. Чтобы получить более рыхлый осадок, при осаждении добавляют немного бумажной массы.

¹ Осадок можно также сплавить с 5—6 кратным количеством кислого фториста калия, сплав растворить в серной кислоте (1:1) и раствор выпарить досуха для полного удаления фтора.

Бериллий отделяют от железа сплавлением прокаленного осадка с едким натром. Сплавление лучше всего проводить в серебряном тигле. Для этого расплавляют в тигле около 4 г NaOH, не содержащего карбоната, дают сплаву остыть и переносят на него осадок полуторных окислов. Сплавляют 5—10 мин. на несильном огне, перемешивая сплав осторожным вращением тигля. Продолжительное сплавление не рекомендуется, так как вытяжка в этом случае приобретает сероватый оттенок. Тигель со сплавом по охлаждению помещают в небольшой стакан с горячей водой и нагревают до разложения сплава, затем тигель вынимают и обмывают его горячей водой. Разбавленный водой раствор отфильтровывают и промывают осадок горячей водой с небольшим количеством едкой щелочи.

Осадок гидроокиси железа получается порошкообразный, небольшого объема; он легко фильтруется и промывается. При слишком долгом стоянии раствора на горячей плитке осадок иногда становится слизистым. При большом содержании железа осадок необходимо озолиить и снова сплавить с едким натром, а вытяжку присоединить к первой, так как в осадке при первом выщелачивании может остаться 10—15% всего бериллия. Вытяжку помещают в мерную колбу и доводят до метки водой.

Колориметрирование. Колориметрирование производят методом титрования в цилиндрах Эггерца, колориметрических трубках или высоких стаканчиках одинакового стекла и одинакового диаметра. Для этого аликвотную часть раствора разбавляют до 45 мл свежеприготовленным 0,25 н. раствором NaOH, добавляют 2—3 мл свежеприготовленного 0,025% ацетопового раствора хинализарина и перемешивают. В другой такой же цилиндр или стакан берут 40 мл 0,25 н. раствора NaOH и столько хинализарина, сколько брали для пробы, и титруют из микробюретки стандартным раствором бериллия до совпадения окрасок. Уравнивают объем 0,25 н. раствором NaOH.

Если цвет раствора пробы чисто синий, это значит, что хинализарина прибавлено недостаточно. В этих случаях можно добавить в оба раствора одинаковое количество хинализарина или, так как густые окраски труднее сравнивать, лучше разбавить оба раствора в два раза 0,25 н. раствором NaOH, или же повторить определение с меньшей аликвотной частью.

При очень малом содержании бериллия щелочную вытяжку доводят до возможно меньшего объема и колориметрируют весь раствор.

Примечания. 1. Колориметрировать можно растворы, содержащие 0,01—0,05 мг BeO в 50 мл раствора.

2. Количество хинализарина в обоих растворах должно быть строго одинаковым.

3. Щелочные растворы хинализарина малоустойчивы. Соединение хинализарина с бериллием более стойко, при стоянии синий оттенок растворов усиливается.

вается, что приводит к искажению результатов. Колориметрировать бериллий следует сразу после прибавления хиализарина. Если применяют раствор хиализарина в едком натре, его надо готовить небольшими порциями.

4. Применяемый едкий натр не должен содержать карбонатов, так как в их присутствии бериллий начинает выделяться в осадок.

5. Необходимо применять один и тот же раствор щелочи для раствора пробы и раствора для сравнения.

6. Присутствие хроматов уже при содержании их порядка десятой доли процента искажает оттенок. В этих случаях следует прибавить к раствору 1—2 капли раствора гидрата гидразина; восстановленный хром при не слишком большом его содержании не мешает определению бериллия.

Реактивы

1. *Едкий натр* — свежеприготовленный 0,25 н. раствор. Раствор лучше хранить в израфинированной склянке или фарфоровой посуде.

2. *Хиализарин* — 0,025% раствор в ацетоне. Раствор следует хранить в темноте. При отсутствии ацетона 0,0125 г хиализарина растворяют в 50 мл 0,25 н. раствора NaOH; в последнем случае раствор устойчив не более получаса.

Качество продажного реактива необходимо испытать на стандартном растворе бериллия. Некоторые препараты хиализарина плохо реагируют с бериллием: при добавлении бериллия к щелочному раствору красителя окраска сначала изменяется, а затем цвет остается постоянным, не доходя до васильково-синего.

3. *Стандартный раствор бериллия*. Точную навеску металлического бериллия или его соли (нитрата или карбоната), отвечающую 0,1 г BeO , растворяют в 2 мл HCl (если взят металл или карбонат) или в подкисленной воде. Раствор разбавляют до 100 мл водой. 10 мл этого раствора разбавляют перед определением до 100 мл 0,25 н. раствором NaOH. Такой раствор содержит 0,1 мг BeO в 1 мл. Щелочной раствор бериллия не следует держать на свету и долго хранить.

Бериллоновый метод

Бериллон II ИРЕА образует с бериллием соединение синего цвета. Максимальное развитие интенсивности окраски происходит в интервале $\text{pH} = 12—13$. С помощью бериллона можно определять бериллий фотоколориметрическим путем.

Разложение навески и отделение мешающих компонентов может быть выполнено так же, как и при хиализариновом методе. Более надежным и удобным методом отделения и концентрации бериллия является осаждение фосфата бериллия в присутствии трилона Б с титаном в качестве кофактора. При этом методе исключается возможность потери бериллия за счет его адсорбции объемистыми осадками отделяемых компонентов. Метод разработан в лаборатории Гирсметта Б. С. Цывиной и Н. К. Давидович. Устранение влияния титана при последующем колориметрировании бериллия достигается связыванием титана перекисью водорода; в щелочной среде образующийся комплекс бесцветен и не влияет на окраску бериллия с бериллоном.

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной руды 0,2—0,5 г обрабатывают в платиновой чашке 5 мл плавиковой кислоты. После выпаривания избытка кислоты остаток сплавляют с бифторидом калия (стр. 638). Сплав растворяют при нагревании в 50—60 мл HCl (1:20).

По растворении к охлажденному раствору, занимающему объем 50—60 мл, добавляют 2 мл 0,2% раствора соли титана,¹ 1—2 капли HNO_3 , 10 мл 15% раствора трилона Б и 10 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Раствор нейтрализуют разбавленным аммиаком до слабокислой реакции по метиловому оранжевому, добавляют 10 мл 15% раствора CH_3COONa и кипятят 2—3 мин.

По охлаждении (через 1—1,5 часа) раствор фильтруют через плотный фильтр с бумажной массой, промывают осадок 2—3 раза холодной водой и затем растворяют его на фильтре 10—20 мл горячей соляной кислоты (1:4). Фильтр промывают 3—4 раза горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан, в котором производилось осаждение.

К соединенному фильтрату добавляют 2,5 мл 3% раствора H_2O_2 и прибавляют по каплям 20% раствор NaOH до обесцвечивания желтой окраски титанового соединения. Полученный раствор переносят в мерную колбу² и добавляют 20% раствор NaOH из расчета 2,5 мл NaOH на 100 мл, после чего разбавляют до метки водой и перемешивают.³ Затем в цилиндр или колбу емкостью 50 мл отбирают аликвотную часть (содержащую 2—20 γ BeO), добавляют 1 мл 0,01% водного раствора бериллона и перемешивают. Развившуюся по истечении 10—15 мин. сине-фиолетовую окраску измеряют с помощью фотоколориметра при красном светофильтре (600 $m\mu$) или сравнивают со шкалой стандартов.

Так как для правильного определения бериллия существенное значение имеет реакция раствора, в лаборатории ВСЕГЕИ принято устанавливать ее с тропеолином 0. Для этого порцию раствора, содержащую 2—30 γ Be , помещают в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой примерно до 30—35 мл. Прибавляют три капли 0,1% раствора тропеолина 0 и осторожно титруют концентрированной соляной кислотой до появления желтого оттенка в окраске индикатора. Окончательно устанавливают pH раствора пробы 10% раствором NaOH , причем лучше установить pH ближе к 13, чем к 12.

Для этого удобно пользоваться следующим приемом.

Известно, что $\text{pH} = 12$ достигается при добавлении 0,5 мл 10% раствора NaOH к 49,5 мл воды, а $\text{pH} = 13$ — при добавлении 0,9 мл того же раствора к 49,1 мл воды. Поэтому перед установкой pH в анализируемых растворах рекомендуется приготовить две колбочки (такие же, как для проб), влить в них по 30—35 мл воды (тот же объем, что и в колбочке с анализируемым раствором) и по 3 капли 0,1% раствора тропеолина 0, затем в одну колбочку добавить

¹ 0,2% раствор соли титана готовят растворением металлического титана в соляной кислоте или сплавлением соответствующего количества двуокиси титана с пиросульфатом с последующим выщелачиванием сплава соляной кислотой (1:3).

² При содержании окиси бериллия менее 0,01% емкость колбы должна быть 50 мл, при содержании до 0,07% — 100 мл, при более высоком — 250 мл.

³ Подготовку раствора к колориметрическому определению бериллия следует проводить в день определения.

0,5 мл, а в другую 0,9 мл 10% раствора NaOH. Титровать пробы следует до окраски, лежащей между окрасками этих двух колбочек.

В колбочку с анализируемым раствором прибавляют 2 мл 0,01% раствора бериллона,¹ разбавляют до метки водой, хорошо перемешивают и через несколько минут колориметрируют.

Окраску сравнивают с холостой пробой, содержащей те же реактивы. Измерение производят при помощи фотоколориметра с красным светофильтром с максимумом пропускания 600 *мμ*.

Калибровочную кривую строят для концентраций бериллия 0—25 γ в 50 мл раствора, с интервалами 2—2,5 γ . Соответствующие количества стандартного раствора помещают в мерные колбы емкостью 50 мл, разбавляют водой до 30—35 мл, добавляют по три капли индикатора (тропеолина 0) и устанавливают рН = 12—13, как описано выше. По полученным данным строят график в координатах концентрация бериллия — экстинкция.

Реактивы

1. *Стандартный раствор бериллия.* Запасной раствор (раствор 1) содержит в 1 мл около 0,5 мг Ве. Разбавлением этого раствора водой приготавливают более слабые растворы. Удобно иметь два стандартных раствора с концентрацией бериллия 10—15 γ /мл (раствор 2) и 2—2,5 γ /мл (раствор 3).

2. *Бериллон II ИРЕА* — водный 0,01% (или 0,05%) раствор. Готовят по точной навеске. После приготовления свежего раствора необходимо проверить 1—2 точки калибровочной кривой.

3. *Тропеолин 0* — 0,1% водный раствор.

V. АНАЛИЗ БЕРИЛЛИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Силикаты. Силикаты разлагают сплавлением с содой. При значительном содержании бериллия необходим большой избыток соды (10-кратное количество) и длительное сплавление. Остаток после удаления кремниевой кислоты следует сплавить и после растворения сплава присоединить к основному раствору.

При осаждении гидроокисей бериллия и других элементов следует применять свежеспергаанный аммиак и при переосаждении добавлять мацерированной бумаги. Фильтрат от гидроокисей следует подкислить, прокипятить для удаления углекислого газа и добавить избыток аммиака, не содержащего карбонатов; если появится осадок, — присоединить его к основному.

При значительном преобладании алюминия над бериллием оба металла удобно разделять содовым методом. Железо в остатке отделяют от бериллия едким натром, сульфидом аммония в виннокислом растворе или (при малом его содержании) оксихинолиновым методом.

¹ Если увеличить количество бериллона до 5 мл 0,05% раствора, то можно определять до 40 γ Ве в 50 мл.

Если содержание бериллия велико, можно применить оксихинолиновый метод разделения.¹

Из аликвотной части раствора можно осадить сумму алюминия, бериллия и железа, а из другой части определить бериллий одним из указанных выше методов.

Если определения кремнезема не требуется и, в особенности, если желательно применить большую навеску, можно разложить пробу плавиковой и серной кислотами. Однако при этом следует обращать особое внимание на полноту удаления фтора, так как даже небольшие количества фторидов препятствуют осаждению бериллия. Необходимо двукратное выпаривание раствора досуха с серной кислотой.

Хризоберилл. Хризоберилл может быть разложен сплавлением с бифторидом калия. Сплав разлагают водой и дважды выпаривают с серной кислотой досуха для удаления фтора. Далее анализ ведут так же, как для силикатов.

Кремнезем определяют из отдельной навески сплавлением с бурой или с пиросульфатом калия; в последнем случае следует начинать сплавление при низкой температуре (только до расплавления); если сплав быстро затвердевает, его надо охладить, добавить 0,5 мл конц. H_2SO_4 и опять начать сплавление. Все основное разложение проходит при этой температуре; только в конце температуру на 15—20 мин. поднимают до темнокрасного каления. Если сплавление с пиросульфатом применяется для полного анализа, следует по возможности удалить серную кислоту выпариванием.

Фосфаты. Фосфат-ион следует отделить сплавлением образца с содой и выщелачиванием сплава водой. В водную вытяжку переходит и алюминий; бериллий остается в нерастворимом остатке. Для полного отделения фосфатов сплавление и извлечение сплава водой надо повторить.

Фосфор можно определить также разложением кислотами и осаждением молибденовой жидкостью.

Бораты. Бораты разлагают кислотами. Борную кислоту определяют из отдельной навески; в общем ходе анализа ее удаляют выпариванием с соляной кислотой и метиловым спиртом (см. «Силикаты»). В остальном породе (минерал) анализируют как силикат.

Методы разложения пород для определения малых количеств бериллия приведены на стр. 638, 640.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализы алюминия и его сплавов. ИЛ, 1947.
2. Горюшина В. Г. Зав. лаб., № 6, 647 (1954).
3. Горюшина В. Г. Зав. лаб., № 2, 148 (1955).

¹ При всех соотношениях алюминия, бериллия и железа наиболее удобны методы выделения бериллия в присутствии комплексона.

4. Горюшина В. Г., Арчакова Т. А. Зав. лаб., № 5, 532 (1956).
 5. Кузнецов В. И. Ж. анал. хим., X, 276 (1955).
 6. Левенфиш Н. В. Определение малых количеств бериллия в мине-
ралах и горных породах. Материалы ЦНИГРИ. Геохимия, № 2 (1937).
 7. Лукин А. М., Заварихина Г. Б. Ж. анал. хим. XI, 393 (1956).
 8. Остроумов Э. А. Реакции металлы, № 5, 25 (1938).
 9. Brewer P Analyst, 77, 539 (1952).
 10. Kolthoff J., Sandell E. J. Am Chem Soc., 50, 1900 (1928).
 11. Wunder M., Wenger P. Z. anal. Chem., 51, 470 (1912).
-

НИОБИЙ И ТАНТАЛ¹

Свойства соединений ниобия и тантала чрезвычайно близки; очень многие аналитические реакции являются общими для обоих элементов. В природных соединениях оба эти элемента постоянно сопутствуют один другому. Поэтому главные аналитические реакции и методы определения ниобия и тантала рассматриваются в одном разделе.

Анализ материалов, содержащих ниобий и тантал, принадлежит к наиболее трудным разделам аналитической химии. Основными затруднениями до недавнего времени были невозможность получения устойчивых растворов и отсутствие характерных аналитических реакций для этих элементов. В нейтральных и слабощелочных растворах соединения ниобия и тантала очень легко гидролизуются, а в кислых растворах выделяются ниобиевая и танталовая кислоты, практически не растворимые в воде.

Особенно сложен анализ материалов, содержащих, наряду с ниобием и танталом, также цирконий и титан, вследствие трудности их разделения. Дело осложняется тем, что присутствие циркония и титана отражается на поведении ниобия и тантала в ряде аналитических реакций. С другой стороны, реакции циркония и титана также оказываются измененными в присутствии ниобия и тантала. Это взаимное влияние получило название «потери индивидуальности». Явление это можно наблюдать на следующем примере.

При выщелачивании холодной водой бисульфатного сплава «земельных кислот»² они почти полностью остаются в нерастворимом остатке. Титан при такой же обработке полностью переходит в раствор. На этом основании считалось, что при выщелачивании холодной водой бисульфатного сплава смеси окислов ниобия, тантала и титана первые два элемента остаются в нерастворимом остатке, а титан переходит в раствор. Этот метод долгое время являлся

¹ Весьма частыми спутниками ниобия и тантала в природных минералах и рудах являются титан и цирконий, а также редкоземельные металлы. Поэтому в настоящем разделе отводится значительное место методике отделения и определения указанных элементов. Во избежание повторений в разделах, посвященных титану, цирконию и редкоземельным элементам, вместо описания некоторых методов отделения и определения их дается ссылка на «Ниобий и тантал».

² «Земельными кислотами» принято называть ниобиевую и танталовую кислоты, а также пентаокиси ниобия и тантала.

основным для отделения тантала и ниобия от титана. Позднее выяснилось, что при большом содержании тантала и ниобия значительная часть титана остается в осадке, а при преобладании титана тантал и ниобий, особенно последний, в значительном количестве переходят в раствор.

Большую роль в развитии аналитической химии ниобия и тантала сыграли работы В. Шеллера с сотрудниками [32] и исследования ряда советских аналитиков. Широкие возможности открыло внедрение в аналитическую практику практики экстракционных, хроматографических и спектрофотометрических методов.

Анализ ниобиевотанталовых минералов и руд до сих пор относится к весьма сложным процессам, требующим критического отношения к применяемым методам и нередко превращающимся в исследовательскую работу самостоятельного значения.

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Природные минералы ниобия и тантала представлены либо солями метаниобиевой и метатанталовой кислот (реже ортонниобиевой и ортотанталовой), либо сложными комплексными соединениями, в состав анионов которых входят SiO_4^{4-} , TiO_4^{4-} , ZrO_4^{4-} , SnO_4^{4-} , а катионами являются кальций, редкоземельные элементы, железо, марганец, уран. В природе неизвестны минералы, содержащие только ниобий или только тантал. Склонность к образованию комплексных анионов и широко развитое изоморфное замещение составляющих придают большую сложность составу минералов ниобия и тантала.

Известно до 80 названий минералов ниобия и тантала, причем многие из них относятся к разновидностям одних и тех же минералов. Наиболее распространенными являются метаниоботанталаты железа и марганца общей формулы $(\text{Fe}, \text{Mn}) [(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3]_2$. Ниобий и тантал замещают в этих минералах друг друга в разнообразных соотношениях: при преобладании ниобия минерал получает название *колумбита*, при преобладании тантала — *танталита*. С другой стороны, двухвалентное железо и марганец также изоморфно замещают друг друга в различных отношениях. Химический состав этих минералов в соответствии с изоморфными замещениями колеблется в широких пределах: Nb_2O_5 от 2 до 77%, Ta_2O_5 — от 1 до 84%, FeO — от 5 до 14%, MnO — от 1 до 15%. Постоянными примесями танталита и колумбита являются TiO_2 (до 1,5%), WO_3 (до 1%) и SnO_2 (до 1,5%).

Большое практическое значение имеют минералы группы титано-ниобатов — весьма сложные, непостоянные по составу, содержащие, наряду с ниобием и танталом, титан, редкоземельные и другие элементы. В качестве примеров таких минералов приведем *пирохлор* $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{F})_7$, состав которого усложняется содержанием различных изоморфных примесей; *лопарит* — сложный ниобо-

титанат цериевой группы, кальция и натрия; *эцинит* — титаноионобат цериевой группы и тория; *эвксенит* — титано-танталоионобат иттриевой группы, урана, кальция и железа; *мурманит*, *ферсманит* — ниобо-титано-силикаты сложного состава.

В заключение отметим редкий минерал *самарскит* — танталоионобат иттрия и других редкоземельных металлов, кальция, железа и урана. Формула его $(Y, Er)_4(Nb, Ta)_6O_{21}$. Минерал имеет очень сложный состав, включая в небольшом количестве ряд других элементов. К редким минералам относится также *о-ниоботанталат фергусонит* состава $TR(Nb, Ta)O_4$, где TR — редкие земли.

Ниобиево-танталовые минералы генетически связаны с продуктами кристаллизации остаточной магмы. Почти все известные месторождения их приурочены к пегматитам, преимущественно гранитным. Весьма характерна ассоциация ниобия и тантала с титанием, цирконием, вольфрамом, оловом.

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Пятишая валентность ниобия и тантала в их соединениях равна 2, высшая — 5. Однако в аналитической практике приходится иметь дело, за редкими исключениями, лишь с соединениями высшей валентности. Соединения, в которых ниобий и тантал имеют меньшую валентность, весьма нестойки.

Пятиокиси ниобия и тантала Nb_2O_5 и Ta_2O_5 представляют собой твердые белые нелетучие вещества, плавящиеся при высокой температуре (соответственно 1520 и 1470°). Пятиокись ниобия желтеет при прокаливании, делаясь вновь белой при охлаждении. Пятиокиси ниобия и тантала не растворимы в воде и (практически) в разбавленных растворах минеральных кислот, за исключением плавиковой, в которой растворяются с образованием достаточно устойчивых комплексных соединений типа H_2MeF_7 или H_2MeOF_6 . Эти окислы растворяются также в растворе, содержащем концентрированную серную кислоту и сульфат аммония, и в расплавленном бисульфате калия.

Пятиокиси ниобия и тантала обладают кислотными свойствами и растворяются в расплавленных гидроокисях и карбонатах щелочных металлов, образуя соли ниобиевой и танталовой кислот — ниобаты и танталаты.

Ниобиевая и танталовая кислоты принадлежат к весьма слабым кислотам. В воде и разбавленных растворах минеральных кислот (кроме плавиковой) они практически не растворяются.

Щелочные соли ниобиевой и танталовой кислот растворимы в воде, причем растворимость калиевых солей выше растворимости натриевых. В водных растворах эти соли устойчивы лишь при наличии избытка свободной щелочи; если последний отсутствует, они практически необратимо гидролизуются, выделяя в осадок земельные кислоты в форме коллоидных гидратов, богатых водой.

Земельные кислоты являются настолько слабыми, что при действии на щелочные растворы ниобатов и танталатов даже такой слабой кислоты, как угольная, выделяются в осадок; тем легче идет выделение земельных кислот в осадок при действии на раствор ниобатов и танталатов более сильных кислот. Однако склонность земельных кислот к образованию коллоидных растворов делает их осаждение при подкислении растворов не вполне количественным.

Земельные кислоты образуют с некоторыми органическими кислотами (винная, шавелевая) растворимые и устойчивые в воде комплексные соединения. На реакции комплексообразования основаны методы удержания ниобия и тантала в растворах.

Виннокислые комплексы ниобиевой и танталовой кислот довольно устойчивы в водных растворах. Аммиак не осаждает земельных кислот из виннокислого раствора. При введении в такой раствор избытка азотной или соляной кислоты и кипячении происходит почти количественное выделение осадка ниобиевой и танталовой кислот. Эта реакция специфична и важна в практике анализа. Мешают выделению земельных кислот в указанных условиях титан и цирконий; совместно с ниобием и танталом осаждается вольфрам.

Оксалатные комплексы также образуют довольно устойчивые растворы. Аммиак количественно осаждает из таких растворов земельные кислоты; при действии минеральных кислот происходит лишь частичное осаждение.

Из неорганических комплексообразователей особенно прочные комплексы образует плавиковая кислота. Малоустойчивые комплексы дает и серная кислота, что объясняет некоторую растворимость земельных кислот в серной кислоте.

Плавиковая кислота растворяет, как было указано выше, пятиокиси ниобия и тантала и их кислоты с образованием растворимых комплексов типа H_2MeF_7 . Эти комплексы широко используются при экстракционных методах разделения. Аммиак осаждает из этих растворов земельные кислоты. Хорошая растворимость комплексных фторидов ниобия и тантала используется для отделения их от элементов, образующих труднорастворимые фториды, — от редкоземельных металлов, тория, кальция, стронция, свинца и четырехвалентного урана. При выпаривании водных растворов фториды ниобия и тантала не улетучиваются.

Калиевые соли фторониобиевой и фторотанталовой кислот образуются при действии фторида калия на растворы пятиокисей ниобия и тантала в плавиковой кислоте. Фторониобат калия значительно более растворим в воде и плавиковой кислоте, чем фторотанталат калия; эта разница в растворимости иногда используется для приближенного разделения ниобия и тантала.

Перекисные соединения ниобия и тантала — надниобиевая и надтанталовая кислоты (HMeO_4) — образуются при обработке перекисью водорода сплава пятиокисей с пиросульфатом калия или

раствора, содержащего земельные кислоты. Они бесцветны и растворимы в воде. В концентрированной серной кислоте ниобий образует с перекисью водорода надкислоту, окрашенную в желтый цвет; перекисное соединение тантала не окрашено. В ультрафиолетовой области спектра оба соединения обладают характерными максимумами поглощения.

Ниобий и тантал не образуют сульфидов; поэтому в виннокислых растворах можно отделять ионы, осаждаемые сероводородом и сульфидом аммония, оставляя ниобий и тантал в растворе.

Важным реагентом при анализе ниобий- и танталсодержащих материалов является таннин.

Коллоидный раствор таннина образует с многими противоположно заряженными коллоидами практически нерастворимые соединения адсорбционного характера. Он осаждает, например, коллоидные частицы гидроксидов металлов и основных солей. Поскольку образование этих коллоидных частиц для разных металлов протекает при различном значении pH раствора, таннин дает возможность осуществлять разделение металлов путем регулирования pH. Так с помощью таннина, как известно, можно разделить алюминий и бериллий, пользуясь тем, что гидролиз алюминиевых солей начинается при более низком pH, чем гидролиз солей бериллия.

Введение комплексообразователей сильно изменяет условия гидролиза комплексных соединений, а, следовательно, и условия образования в слабокислых растворах коллоидных частиц, которые могли бы реагировать с таннином. Поэтому, выбирая тот или иной комплексообразователь, образующий более или менее устойчивые комплексы, и варьируя pH раствора, можно, очевидно, значительно расширить возможности разделения металлов.

Таннин осаждает коллоидные растворы земельных кислот, образуя соединения адсорбционного характера, не растворимые в минеральных кислотах. Выделенные из раствора земельные кислоты также способны реагировать с таннином. При взбалтывании суспензии земельных кислот с раствором таннина осадок принимает окраску, свойственную адсорбционному танниновому соединению.

Если ниобиевая или танталовая кислоты связаны в комплексные соединения с винной или шавелевой кислотой, то таннин осаждает ниобий и тантал из нейтральных или слабокислых растворов. Однако при значительном избытке свободных органических кислот осадок не образуется.

Адсорбционные танниновые соединения представляют собой очень объемистые хлопьевидные осадки, ярко окрашенные в красный (ниобий) и желтый (тантал) цвета.

В. Шеллер [32], изучая осаждающее действие таннина по отношению к различным соединениям, пришел к следующим выводам.

1. В шавелевокислом растворе, при постепенном повышении pH, очередность осаждения танниновых адсорбционных соединений следующая: Ta, Ti, Nb, V, Fe(III), Zr, Th, Al, U, Mn. При этом тантал, титан и ниобий полностью оса-

даются при $\text{pH} < 5$ и могут быть количественно отделены от остальных перечисленных элементов, осаждающихся при $\text{pH} > 7$.

2. В слабокислом солянокислом растворе очередность осаждения такова: Sn, Zr, Ti, Th, V, Al, U, Mn. Тантал и ниобий не входят в этот ряд потому, что они без таннина осаждаются при подкислении раствора, если не связаны в какой-либо комплекс, устойчивый в кислых растворах.

Олово, цирконий и титан количественно осаждаются таннином из растворов, содержащих свободную соляную кислоту при концентрации ее для олова несколько выше 0,1 н., для циркония ниже 0,1 н. и для титана ниже 0,02 н.

3. Из виннокислого нейтрального раствора таннин осаждает Ta, Nb, Ti, Zr, V, Fe(III), Al, U, Th. Редкоземельные элементы, бериллий, марганец и другие двувалентные ионы осаждаются количественно лишь при избытке аммиака.

4. Из сернокислого раствора таннин осаждает Ta, Nb, W, Ge. Титан и цирконий образуют в сернокислых растворах комплексные соединения, труднее поддающиеся гидролизу, и поэтому не осаждаются таннином.

Следует отметить, что относительное положение титана и циркония в ряду танниновых осадков меняется в зависимости от среды.

В солянокислом растворе цирконий осаждается таннином в более кислом растворе, чем титан, в то время как в щавелевокислой среде первым осаждается титан [33, 34]. Поведение циркония и титана в солянокислых растворах объясняется относительной прочностью комплексной кислоты H_2TiCl_6 , существующей и при достаточно низких концентрациях минеральной кислоты, а также легкостью гидролитического разложения хлорида циркония даже в достаточно кислых растворах. В щавелевокислой среде комплексы титана менее прочны, чем соответствующие комплексы циркония, и поэтому порядок осаждения таннином меняется. В сернокислых растворах титан и цирконий дают достаточно прочные комплексы гидролизующиеся в слабой степени, — поэтому таннин не осаждает ни циркония, ни титана из сернокислых растворов. Наибольшую разницу в стойкости обнаруживают щавелевокислые комплексы, в связи с чем целесообразно разделение производить в щавелевокислых растворах.

В аналитической практике методы «дифференциального гидролиза» в присутствии таннина применяют при отделении ниобия от тантала, ниобия, тантала и титана от циркония и алюминия и т. д. Особенно большое значение имеют методы, основанные на выделении земельных кислот таннином в солянокислом растворе. Нерастворимость адсорбционных соединений земельных кислот с таннином в минеральных кислотах лежит в основе наиболее простых методов отделения земельных кислот от сопутствующих элементов; только вольфрам, олово, сурьма и кремневая кислота могут остаться в выделенном таким образом осадке.

Пирогаллаты ниобия и тантала образуются при взаимодействии щелочного раствора пирогаллола с раствором, содержащим ниобий и тантал. Образующиеся внутрикомплексные соединения хорошо растворимы в щелочных растворах и количественно выпадают в осадок при подкислении. Осадок ниобия имеет коричнево-красный цвет, осадок тантала — желтый.

Если в растворе присутствует щавелевокислая соль, осадок при подкислении не образуется, но раствор приобретает характерное окрашивание. В кислом растворе тантал даст желтую окраску, ниобий окраски не дает; в щелочном растворе, наоборот, ниобий дает желтую окраску, тантал окраски не дает. При прибавлении перекиси

водорода окраска во всех случаях исчезает. Таким образом, с помощью пирогаллола можно количественно определять сумму пятиоксидов ниобия и тантала весовым методом и отдельно каждый металл колориметрическим методом.

Титан образует с пирогаллолом хорошо растворимое комплексное соединение.

Фениларсоновая кислота осаждает в сильноокислой среде земельные кислоты в виде соединения $H_2[Me_2VO_3(C_6H_5AsO_3)_2]$. Осадок не растворим в винной, щавелевой, лимонной, соляной и азотной кислотах. Он растворим в щелочах, в плавиковой кислоте, в концентрированных серной и фосфорной кислотах. Фениларсоновая кислота осаждает также цирконий, олово и частично титан. Из серноокислого раствора, содержащего перекись водорода, фениларсоновая кислота осаждает только тантал; ниобий остается в растворе в виде перекисного соединения.

Роданистоводородная кислота образует с ниобием окрашенное комплексное соединение $H[NbO(SCN)_4]$, а с танталом — бесцветное соединение $H_2[TaO(SCN)_2]$. Эта реакция применима для колориметрического определения ниобия в присутствии тантала. Роданидные комплексные соединения ниобия и тантала могут быть экстрагированы кислородсодержащими органическими растворителями — спиртами, эфирами, альдегидами, кетонами. При действии алкалоидов на такие растворы выпадают осадки, содержащие ниобий (яркоокрашенные) и тантал (бесцветные).

Гипофосфит натрия осаждает из щавелевокислого раствора земельных кислот, в присутствии избытка минеральной кислоты, белый хлопьевидный осадок соединения тантала; ниобий при этом остается в растворе.

Иодат калия образует в щавелевокислом растворе земельных кислот нерастворимое соединение тантала; ниобий в соответствующих условиях осадка не образует. Титан реакции не мешает.

Метилениниобиевая синь в растворе фторидов образует синий осадок соединения тантала; ниобий при этом остается в растворе. Титан реакции не мешает. Большие количества сурьмы, олова, молибдена, вольфрама, ванадия и алюминия мешают обнаружению тантала. Полнота осаждения тантала не проверена.

Фосфорномолибденониобиевая синь получается при действии хлорида олова на раствор, содержащий ниобий, фосфаты, молибдат и серную кислоту. Образующееся при этом соединение окрашено в интенсивно синий цвет; окраска устойчива и пригодна для колориметрического определения ниобия.

Цинк в кислых растворах восстанавливает ниобий до низшей валентности (покавидному до трехвалентного), причем раствор окрашивается в синий, черный или бурый цвет, в зависимости от концентрации ниобия. Тантал в этих условиях реакции не мешает; мешают молибден, вольфрам и титан. Реакция может быть использована для объемного определения ниобия.

Некоторые комплексные соединения тантала и ниобия способны экстрагироваться органическими растворителями. В аналитической практике наиболее широко применяется экстрагирование фторидных комплексов ниобия и тантала (стр. 680, 682, 683, 700, 702).

III. РАЗЛОЖЕНИЕ ТАНТАЛОНИОБИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Танталиты, колумбиты и струверит могут быть разложены либо сплавлением с пиросульфатом калия или натрия, либо обработкой смесью сульфата аммония и серной кислоты. Плавиковая и серная кислоты разлагают их плохо.

Танталониобаты редкоземельных элементов могут быть разложены плавиковой кислотой, серной кислотой, сплавлением с пиросульфатом калия или натрия, обработкой при нагревании смесью сульфата аммония и серной кислоты. Для полного анализа наиболее удобен метод разложения плавиковой кислотой.

Титанониобаты и многие другие танталониобиевые минералы могут быть разложены серной кислотой и упомянутыми выше реагентами. Разложение серной кислотой значительно ускоряется добавкой небольшого количества фторида аммония.

Концентраты и руды разлагают одним из указанных методов в зависимости от природы минерала — носителя земельные кислоты — и метода конечного определения ниобия и тантала. Если требуется определить только земельные кислоты, удобны методы разложения сплавлением с едкими щелочами или обработкой смесью плавиковой и серной кислот с последующим доплавлением нерастворимого остатка. При малом содержании кремневой кислоты предварительная обработка смесью плавиковой и серной кислот может быть опущена.

Все минералы, руды и продукты обогащения, включая и материалы, содержащие одновременно фосфор и цирконий, легко могут быть разложены сплавлением с кислым фторидом калия, а также с едкими щелочами и карбонатами щелочных металлов.

Выделенные по ходу анализа пятиокиси ниобия и тантала обычно растворяют с целью окончательной очистки и определения примесей. Для этого их обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот или сплавляют с пиросульфатом калия. Первый метод следует предпочесть, так как при этом не вводятся соли щелочных металлов, благодаря чему исключается обычная операция удаления их из прокаленного осадка пятиокисей и одновременно достигается очистка от двуокиси кремния, попадающей из реактивов и посуды. Второй метод следует применять в тех случаях, когда не имеют значения соли щелочных металлов, например при колориметрическом определении примеси титана.

1. РАЗЛОЖЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Исследование этого метода показало, что он может быть использован при анализе танталониобиевых минералов гораздо шире, чем это принято считать. Например установлено, что один из важнейших минералов ниобия — лопарит — полностью разлагается серной кислотой. Рекомендуемое многими авторами пиросульфатное сплавление минерала с успехом может быть заменено более или менее продолжительным нагреванием с серной кислотой и при анализе многих других танталониобатов. Метод этот несколько длителен, но удобен тем, что не связан с введением посторонних солей.

Ход анализа. К навеске тонкоистертого минерала или руды в кварцевой, фарфоровой или платиновой чашке приливают 10—15 мл H_2SO_4 (1:2), накрывают часовым стеклом и нагревают на песчаной бане, время от времени перемешивая. В начале разложения необходимо довольно частое перемешивание, так как образующаяся масса сульфатов как бы цементирует неразложившиеся частицы и плотно пристает к дну чашки, затрудняя дальнейшее разложение.

Разложение длится 1—2 часа. После исчезновения неразложившихся частиц нагревание продолжают до удаления большей части серной кислоты, если большой избыток ее впоследствии нежелателен. Полного удаления серной кислоты допускать не следует, так как это может привести к затруднениям при последующем растворении разложившейся массы; кроме того, некоторый избыток серной кислоты необходим для полноты выделения кремневой кислоты, если она должна определяться из той же навески.

2. РАЗЛОЖЕНИЕ СПЛАВЛЕНИЕМ С ПИРОСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ ИЛИ НАТРИЯ

Этим методом могут быть разложены все минералы ниобия и тантала. Однако использование его следует ограничивать теми случаями, когда другие реагенты не могут быть применены, так как при сплавлении с пиросульфатом вводятся значительные количества сульфатов щелочных металлов, осложняющие анализ.

Сплавление лучше всего производить в кварцевом тигле, а при его отсутствии — в фарфоровом. В платиновом тигле сплавление проходит неравномерно, часто наблюдаются перегревание и вскипание; кроме того, применение платинового тигля приводит к загрязнению сплава платиной.

Сплавление следует производить при возможно более низкой температуре, чтобы уменьшить развешивание тигля. В процессе разложения навески кварцевый тигель теряет в весе 0,1—0,2 мг, фарфоровый — около 0,5 мг. При чрезмерном повышении температуры пиросульфат быстро превращается в средний сульфат, расплав затвердевает, и реакция разложения прекращается. В таком случае расплав охлаждают, пропитывают его несколькими каплями концентрированной серной кислоты и продолжают сплавление.

В связи с этим для сплавления лучше применять пиросульфат калия, а не натрия, так как разложение его с выделением SO_3 происходит при более высокой температуре; однако следует иметь в виду, что калиевые двойные сульфаты редкоземельных элементов и циркония менее растворимы, чем соответствующие натриевые соединения.

Ход анализа. Навеску тонкоистертого минерала или руды (не более 1 г) осторожно нагревают в закрытом тигле с 10—15-кратным количеством пиросульфата калия или натрия при периодическом перемешивании. Нагрев постепенно усиливают. К концу разложения температуру повышают до 600—700° и наблюдают за тем, чтобы масса, равномерно плавясь, не вскипала. Разложение длится около часа. Когда расплав станет прозрачным, нагревание прекращают и медленным вращением тигля дают массе застыть тонким слоем по стенкам. После этого в тигель приливают 1—2 мл конц. H_2SO_4 и нагревают до разжижения массы.

Для растворения сплава применяют растворы винной кислоты, перекиси водорода или щавелевокислых солей.

3. РАЗЛОЖЕНИЕ СМЕСЬЮ СУЛЬФАТА АММОНИЯ И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Этот метод мы особенно рекомендуем. Он очень прост и с его помощью могут быть разложены все танталониобиевые минералы. Разложение можно вести в любой посуде при невысокой температуре (на плитке). Главное преимущество метода заключается в том, что при разложении навески не вводятся соли щелочных металлов. Как и в случае сплавления с пиросульфатом, здесь образуются легкорастворимые соединения земельных кислот и других элементов, а кремнезем остается в нерастворимой форме и может быть отделен в начале анализа.

Этот метод очень удобен также для перевода в раствор труднорастворимых окисей некоторых элементов, например TiO_2 , ThO_2 , $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$, CeO_2 и др.

Если анализируемая смесь элементов не содержит тантала, сульфат аммония может быть удален полностью; полученный сухой остаток сульфатов при этом целиком растворяется в разбавленных кислотах.

Ход анализа. К навеске тонкоистертого минерала или руды¹ прибавляют 5—10-кратное количество сульфата аммония, 10—15-кратное количество концентрированной серной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до исчезновения неразложившихся частиц. Разложение обычно длится 1—2 часа; при большом содержании тантала разложение несколько замедляется. Разложившаяся масса на вид однородна, полупрозрачна.

¹ Разложение можно производить в кварцевой, фарфоровой, стеклянной или платиновой посуде.

После разложения навески большая часть серной кислоты может быть удалена, но с тем, чтобы разложенная масса осталась несколько увлажненной. Некоторый избыток серной кислоты в конце разложения обеспечивает полноту выделения кремневой кислоты и облегчает последующее растворение земельной кислоты.

Растворение разложенной массы минерала описано ниже.

4. РАЗЛОЖЕНИЕ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТОЙ

Этот метод разложения особенно целесообразен в том случае, когда из одной и той же навески, кроме ниобия и тантала, производят определение редкоземельных элементов. При этом нерастворимые фториды редкоземельных и щелочноземельных металлов отделяются от хорошо растворимых фторидов ниобия, тантала, циркония, титана и других элементов.

При разложении плавиковой кислотой мы никогда не наблюдали потерь земельной кислоты, титана и циркония.

Недостатками этого метода являются необходимость определения кремнезема из отдельной навески, а также трудности, вызываемые работой с растворами плавиковой кислоты.

Ход анализа. Навеску 0,5—1,0 г помещают в платиновую чашку, смачивают 5—6 мл воды, прибавляют 6—8 мл HF, перемешивают платиновым шпателем или толстой проволокой и оставляют на некоторое время при обыкновенной температуре, время от времени помешивая.

В большинстве случаев реакция разложения начинается сразу же и сопровождается разогреванием. Когда первая стадия реакции закончится и разлагаемая масса остынет, чашку ставят на водяную баню и выпаривают жидкость до объема 2—3 мл. Если при этом остались неразложившиеся частицы, прибавляют еще 3—4 мл HF и выпаривают до объема не более 2 мл. По окончании разложения раствор разбавляют горячей водой, дают отстояться и фильтруют через эбонитовую или парафинированную стеклянную воронку. Осадок промывают 4—5% HF.

Дальнейший ход анализа описан на стр. 708.

5. РАЗЛОЖЕНИЕ СПЛАВЛЕНИЕМ С КИСЛЫМ ФТОРИДОМ КАЛИЯ

Как уже упоминалось выше, все минералы и руды тантала и ниобия легко разлагаются сплавлением с кислым фторидом калия. Ход разложения подробно описан на стр. 673 и 699.

6. РАЗЛОЖЕНИЕ СМЕСЬЮ ПЛАВИКОВОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

Разложение смесью плавиковой и серной кислот применяется, главным образом, при анализе силикатных руд. Одновременно с разложением руды удаляется кремневая кислота. Вместо плавиковой

кислоты можно применять фторид аммония в количестве около 0,5 г на 1 г навески; в этом случае все операции можно проводить в фарфоровой или стеклянной посуде.

При анализе руд, содержащих минералы, трудно разлагаемые плавиковой и серной кислотами, разложение заканчивают сплавлением остатка с пиросульфатом калия или натрия.

7. РАЗЛОЖЕНИЕ СПЛАВЛЕНИЕМ СО ЩЕЛОЧАМИ

Сплавлением с едким кали в железном, никелевом или серебряном тигле или с поташом в платиновом тигле легко и быстро достигается полное разложение танталониобиевых минералов; при выщелачивании сплава водой земельные кислоты переходят в раствор. При разложении навески едким натром и последующем выщелачивании сплава водой основная масса земельных кислот оказывается в нерастворимом остатке в виде танталата и ниобата натрия.

8. ПЕРЕВОД РАЗЛОЖЕННОЙ НАВЕСКИ В РАСТВОР

Разложение танталониобиевых минералов и руд всеми методами, кроме щелочной плавки, заканчивается выпариванием с серной кислотой. При дальнейшем разбавлении раствора водой необходимо ввести комплексообразователь, удерживающий земельные кислоты в растворе.

Для этой цели удобнее всего применять растворы винной кислоты, перекиси водорода, щавелевой кислоты или оксалата аммония. Выбор растворителя (комплексообразователя) зависит от дальнейшего хода анализа. Если после отделения нерастворимого остатка предполагается обработка сероводородом, затем виннокислый гидрозлиз или обработка купфером или таннином, применяют винную кислоту; если предполагается обработка аммиаком или гидрозлиз из минеральноокислого раствора, применяют перекись водорода. Оксалат аммония применяют чаще всего при выделении тантала и ниобия таннином.

Следует заметить, что из щавелевоокислого раствора земельные кислоты совместно с титаном, цирконием и рядом других элементов могут быть выделены аммиаком или едким натром.

Растворение в винной кислоте

К остатку после разложения навески приливают 30—40 мл 15% раствора винной кислоты и при периодическом перемешивании слабо нагревают, не доводя раствор до кипения во избежание гидролиза. Количество винной кислоты должно быть не менее 10—15-кратного по отношению к весу окислов; при высоком содержании тантала количество винной кислоты следует увеличить. По оконча-

нии растворения дают осадку отстояться и отфильтровывают его, а затем промывают разбавленным раствором винной кислоты.

В раствор переходят все составные части танталонииобиевых минералов, за исключением кремневой кислоты и сульфатов свинца и бария. Таким образом, эти элементы количественно отделяются сразу после разложения навески. В остатке могут находиться также сопутствующие минералы — циркон, касситерит, неразлагаемые силикаты.

Растворение с применением перекиси водорода

К остатку после разложения приливают 40—50 мл 2—3% раствора H_2O_2 , содержащего серную или соляную кислоту, и оставляют на холоду при периодическом перемешивании. Если нужно, раствор нагревают в течение непродолжительного времени, но не выше 40—50°. В присутствии титана раствор окрашивается в оранжевый цвет.

Далее отфильтровывают осадок на холоду и промывают 1% раствором H_2O_2 , подкисленным серной или соляной кислотой. Перекись водорода в дальнейшем легко удалить.

При высоком содержании тантала раствор неустойчив. В этом случае для полного извлечения земельных кислот из нерастворимого остатка следует применить повторное выпаривание с серной кислотой (стр. 717) или сплавление остатка с бисульфатом (стр. 703).

Состав нерастворимого остатка такой же, как при растворении разложенной навески в винной кислоте.

Растворение в оксалате аммония

Сплав с пиросульфатом калия (натрия) или остаток после разложения кислотами растворяют при нагревании в насыщенном растворе оксалата аммония; растворение проходит легко, растворы получаются устойчивые. Количество оксалата аммония должно быть 10—15-кратным по отношению к весу окислов. В остатке, кроме элементов, перечисленных при описании растворения в винной кислоте, оказываются кальций и редкоземельные металлы.

IV. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Отделение ниобия и тантала от сопутствующих элементов наиболее эффективно достигается экстракционными и хроматографическими методами, описание которых приведено ниже. Разделение путем осаждения применяется при систематическом ходе полного анализа.

1. ОТДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Навеску разлагают либо сплавлением с бисульфатом калия, либо обработкой смесью сульфата аммония и серной кислоты или серной кислотой (стр. 652). Заканчивать разложение сплавлением следует в присутствии достаточно большого избытка серной кислоты.

Ход анализа. Разложенную массу растворяют в 30—40 мл 15% раствора винной кислоты при слабом нагревании или в 40—50 мл 2—3% раствора H_2O_2 на холоду (стр. 656).

После недолгого отстаивания осадок кремневой кислоты отфильтровывают, промывают водой, подкисленной серной кислотой, прокаливают и взвешивают. Прокаленный остаток обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот, вновь прокаливают, взвешивают и по разности определяют содержание кремнезема. Нелетучий остаток растворяют в смеси плавиковой и серной кислот или сплавляют с бисульфатом калия и по растворении сплава присоединяют к фильтрату от кремневой кислоты, содержащему земельные кислоты.

2. ОТДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ СЕРОВОДОРОДНОЙ ГРУППЫ

В танталонниобневых минералах и рудах могут содержаться олово, сурьма, висмут, свинец и медь. Металлы этой группы осаждают сероводородом в виннокислом растворе после предварительного отделения кремневой кислоты.

Свинец и олово попадают в нерастворимый остаток вместе с кремневой кислотой. Сульфат свинца может быть извлечен из осадка кремневой кислоты экстрагированием раствором ацетата аммония. Основная масса олова остается в нелетучем остатке после обработки кремнезема плавиковой и серной кислотами.

Ход анализа. Виннокислый раствор, нагретый примерно до 50° , насыщают сероводородом. Осадку сульфидов дают осесть, отфильтровывают, промывают сероводородной водой, подкисленной серной кислотой, и анализируют, как обычно. Если содержание элементов сероводородной группы очень мало, перед осаждением прибавляют несколько капель 1% раствора $HgCl_2$ в качестве коллектора.

Если осадок сульфидов велик, он может содержать некоторые количества земельных кислот. Очистку осадка от земельных кислот производят следующим образом. Фильтр с осадком сульфидов помещают в стакан и обрабатывают при нагревании 5—10 мл конц. H_2SO_4 , постепенно прибавляя концентрированную азотную кислоту, до полного разрушения органических веществ. Когда раствор обесцветится, удаляют азотную кислоту выпариванием. Сернокислую массу растворяют в 20—30 мл 15% раствора винной кислоты, раствор подщелачивают аммиаком, медленно вливают его в раствор желтого сульфида аммония, пропускают в течение 1 мин. сероводород и дают отстояться в теплом месте 1—2 часа. Осадок сульфидов отфильтровывают и анализируют обычными методами.

Фильтрат подкисляют уксусной кислотой, нагревают, пропускают сероводород и дают отстояться на теплой плитке до коагуляции осадка. После отстаивания осадок отфильтровывают, промывают, определяют в нем сурьму и возможно малые количества олова и меди. В фильтрате выделяют таннином остаток земельные кислоты, захваченных осадком сульфидов, и присоединяют его к основному раствору.

3. ОТДЕЛЕНИЕ ОЛОВА

Из элементов сероводородной группы олово является наиболее частым спутником земельных кислот. В небольших количествах оно может входить как составная часть в минералы ниобия и тантала и в довольно значительных количествах может находиться в виде примеси касситерита. С другой стороны, касситерит обычно также содержит некоторые количества ниобия и тантала.¹

При сплавлении с бисульфатом калия или при разложении плавиковой и серной кислотами олово, входящее в состав танталониибиевого минерала, переходит в растворимое состояние, касситерит же разлагается в очень малой степени. Вследствие этого при последующем растворении в винной кислоте основная масса олова остается в нерастворимом остатке, а небольшая часть его переходит в раствор вместе с земельными кислотами.

Если другие элементы сероводородной группы отсутствуют, отделение земельных кислот от олова производят по одному из следующих вариантов.

Ход анализа в случае преобладания земельных кислот. Навеску руды (минерала) или выделенную по ходу анализа смесь окислов разлагают либо сплавлением с бисульфатом калия, либо обработкой смесью сульфата аммония и серной кислоты или плавиковой и серной кислот.

Разложенную массу охлаждают, прибавляют 2—3 мл конц. H_2SO_4 и нагревают в течение 20—30 мин. Затем при слабом нагревании ее растворяют в 30—40 мл 15% раствора винной кислоты; во избежание гидролиза раствор не доводят до кипения. Далее раствор разбавляют водой до 50—60 мл и, не отфильтровывая двуокиси олова, осаждают сероводородом растворившуюся часть олова, предварительно прибавив несколько капель 1% раствора $HgCl_2$. После отстаивания смешанный осадок двуокиси и сульфида олова отфильтровывают, промывают сероводородной водой, подкисленной серной кислотой, прокалывают и взвешивают двуокись олова.

В фильтрате земельные кислоты можно осадить таннином или купферомом. Если осадок двуокиси олова велик, его следует испытать на содержание земельных кислот. Для этого выделенную

¹ Определение ниобия и тантала, входящих в состав касситерита, см. стр. 565, 699.

двуокись олова восстанавливают в токе водорода и полученное металлическое олово растворяют в соляной кислоте. Земельные кислоты при этом практически не растворяются — их отфильтровывают, прокаливают и очищают от остатков олова. Для этого осадок сплавляют с бисульфатом калия или обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот и растворяют в винной кислоте. Затем раствор обрабатывают сероводородом и отфильтровывают сульфид олова. Фильтрат, содержащий остаток ниобия и тантала, присоединяют к основному раствору или осаждают таннином.

Ход анализа в случае преобладания олова. Смесью окислов восстанавливают в токе водорода, затем растворяют в соляной кислоте и отфильтровывают нерастворимый остаток или удаляют олово повторным выпариванием досуха с соляной кислотой и бромом (стр. 566). Нерастворимый остаток земельных кислот после прокаливания очищают от остатков олова (см. выше).

Выделение олова в полном анализе. В ходе полного анализа удобно производить совместное выделение кремневой кислоты и олова. Навеску разлагают, прибавляют раствор винной кислоты и, не фильтруя, обрабатывают сероводородом. Осадок, содержащий кремневую кислоту и олово, отфильтровывают и прокаливают. Затем взвешивают остаток, обрабатывают плавиковой и серной кислотами, снова взвешивают и определяют вес кремнезема по разности. В нелетучем остатке производят отделение олова от небольших количеств земельных кислот.

Если кроме олова присутствуют и другие элементы сероводородной группы, обработку виннокислого раствора сероводородом производят после отфильтровывания осадка, содержащего кремневую кислоту и нерастворимую часть олова. В фильтрате остальную часть олова выделяют с другими элементами сероводородной группы. Нерастворимый остаток, содержащий кремневую кислоту и олово, обрабатывают плавиковой и серной кислотами,¹ кремнезем определяют по разности, а олово испытывают на содержание земельных кислот.

4. ОТДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ЦИНКА СУЛЬФИДОМ АММОНИЯ

В виннокислом растворе, в присутствии сульфида аммония и избытка аммиака, железо, марганец, никель, кобальт и цинк количественно осаждаются в виде сульфидов; ниобий, тантал, титан, цирконий, алюминий, уран и редкоземельные элементы остаются в растворе. При наличии больших количеств земельных кислот, особенно тантала, некоторые количества их (вследствие частичного гидролиза) могут оказаться в осадке сульфидов. Во избежание этого

¹ Прокаливание остатка надо вести осторожно (при не слишком высокой температуре) во избежание порчи тигля.

основную массу земельных кислот предварительно выделяют методом виннокислого гидролиза (стр. 662), а затем осаждают сульфидом аммония железо, марганец и другие металлы. В фильтрате выделяют оставшуюся часть земельных кислот таннином или купфероном.

При анализе материалов с малым содержанием земельных кислот или с большим содержанием титана и циркония виннокислый гидролиз исключается; осаждение сульфидом аммония производят непосредственно в фильтрате после отделения элементов сероводородной группы. Железо должно быть предварительно восстановлено до двухвалентного, так как при осаждении сульфида трехвалентного железа в осадок увлекается некоторое количество земельных кислот, титана и циркония; кроме того, осадок значительно труднее фильтруется и промывается.

Ход анализа. Кислый раствор, содержащий винную кислоту, объемом 100—150 мл насыщают сероводородом для восстановления железа, прибавляют хлорид аммония, если его нет в растворе, и избыток аммиака, снова пропускают сероводород и оставляют на несколько часов для отстаивания. Осадок отфильтровывают, промывают раствором нитрата аммония, содержащим сульфид аммония, и анализируют на железо, марганец и др. Обычно в минералах ниобия и тантала присутствуют только железо и марганец.

Следует иметь в виду, что марганец в виде сульфида в виннокислом растворе количественно может быть выделен только из концентрированного раствора; поэтому в присутствии марганца раствор перед обработкой сульфидом аммония выпаривают до небольшого объема.

В фильтрате от осадка сульфидов, после подкисления и удаления сероводорода, земельные кислоты осаждают таннином или купфероном; если осаждению предшествовал виннокислый гидролиз, этот осадок присоединяют к основному.

Если в фильтрате после выделения элементов группы сульфида аммония количества титана или циркония превышают 0,2 г, их можно осадить аммиаком после разрушения винной кислоты. Этот метод удобнее в том отношении, что аммиачные осадки менее объемисты, чем купфероновые или таннинные.

5. ОТДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Отделение редкоземельных элементов от тантала и ниобия основано на нерастворимости фторидов и оксалатов редкоземельных элементов.

Для отделения в виде фторидов навеску разлагают плавиковой кислотой и ведут разделение по фторидной схеме (стр. 708).

Для отделения в виде оксалатов редкоземельные элементы осаждают из щавелевокислого раствора. Ниобий и тантал остаются в

растворе и могут быть выделены добавлением аммиака. Ход анализа описан на стр. 716 (оксалатная схема).

6. ВЫДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА МЕТОДОМ ВИННОКИСЛОГО ГИДРОЛИЗА

Выделение ниобия и тантала из раствора разрушением их виннокислых комплексов минеральной кислотой¹ является одним из основных методов анализа танталонииобиевых минералов [37, 32].

Этим методом ниобий и тантал могут быть отделены от большинства сопутствующих элементов. Однако необходимо учитывать влияние некоторых элементов на выделение земельные кислот. В присутствии больших количеств титана и циркония виннокислый гидролиз приводит лишь к частичному осаждению земельные кислот. Титан и цирконий удерживают значительные количества земельные кислот в растворе и в то же время сами выделяются с осадком. Вольфрам почти количественно осаждается совместно с земельными кислотами. Уран не мешает выделению тантала, но увлекается вместе с ним в осадок. Ниобий неполностью осаждается в присутствии урана, но выпадающий осадок ниобия свободен от урана. Торий в незначительной степени увлекается осадком земельные кислот.

Трехвалентное железо, в отличие от двухвалентного, в небольшом количестве соосаждается с осадком земельные кислот; поэтому перед операцией виннокислого гидролиза трехвалентное железо предварительно восстанавливают сероводородом. В общем ходе анализа этого делать не приходится, так как виннокислый гидролиз производят обычно в фильтрате после выделения элементов сероводородной группы.

При виннокислом гидролизе концентрация ниобия и тантала должна составлять 50—100 мг в 100 мл раствора (считая на пятиокиси). При меньшей концентрации выделение осадка затрудняется, и значительная часть ниобия и тантала остается в растворе. При более высокой концентрации происходит слишком быстрое выделение осадка и наблюдается соосаждение других элементов, особенно титана и циркония.

Виннокислый гидролиз в азотнокислой среде приводит к более полному выделению земельные кислот, чем в солянокислой. Однако солянокислая среда предпочтительна, так как соляная кислота не мешает при последующих операциях, например при осаждении остальной части земельные кислот купфером. Кроме того, соляная кислота, в случае необходимости, легко может быть удалена без разрушения винной кислоты. Содержание минеральной кислоты в растворе должно составлять 10—15% (по объему), содержание

¹ В химической литературе за этой реакцией прочно утвердилось название «виннокислый гидролиз». Ввиду широкого распространения этого термина, мы также будем применять его в дальнейшем.

винной кислоты 1—2%. При меньших концентрациях этих кислот в осадок увлекаются значительные количества других элементов, а более высокая концентрация винной кислоты препятствует гидролизу.

Ход анализа. Фильтрат после выделения элементов сероводородной группы или виннокислый раствор смеси окислов после восстановления железа разбавляют, в соответствии с содержанием земельных кислот, до объема 200—300 мл, нагревают до кипения, приливают (при помешивании) необходимое количество соляной или азотной кислоты (из расчета 10—15 мл на 100 мл раствора) и осторожно кипятят в течение 30—40 мин. Хлопьевидный белый осадок земельных кислот (и вольфрама) перемешивают с бумажной массой, после непродолжительного отстаивания отфильтровывают и промывают 2% раствором HCl. Далее осадок переводят с помощью 2% раствора HCl в стакан, в котором производилось осаждение, хорошо перемешивают, слегка подогревают, фильтруют, промывают, а затем озоляют.

Осадок земельных кислот может содержать почти все количество вольфрама и некоторые количества титана и циркония. В фильтрате от виннокислого гидролиза остается до 2—3 мг земельных кислот.

7. ВЫДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА КУПФЕРОНОМ

Ниобий и тантал количественно осаждаются купферомом из сильноокислых растворов [37, 32]. Присутствие винной, лимонной и щавелевой кислот не мешает осаждению. Вследствие этого представляется возможным выделить земельные кислоты из виннокислых растворов после обработки их сероводородом и сульфидом аммония а также осадить остаточное количество земельных кислот из фильтрата от виннокислого гидролиза. Земельные кислоты могут быть выделены купферомом из щавелевоокислого раствора после отделения оксалатов редкоземельных элементов.

В сильноокислом растворе (10% H_2SO_4 по объему) купферон осаждает Nb, Ta, Ti, Zr, Fe(III), V, Sn.

При этом в растворе остаются Al, Cr, U(VI), Be, Mn, Ni, Co, Zn, P, B. Таким образом, этот метод позволяет довольно просто производить разделение ряда элементов на группы.

Купфероновый метод дает возможность отделить четырехвалентный уран от шестивалентного. При этом для осаждения четырехвалентного урана кислотность должна быть несколько ниже (около 6% H_2SO_4 по объему); при более высокой кислотности осаждение является не вполне количественным.

Редкоземельные элементы, торий, вольфрам и ряд элементов сероводородной группы в кислом растворе осаждаются частично.

Двувалентное железо не осаждается; это дает возможность отделить указанные выше элементы от основной массы железа.

При высоком содержании фосфора, щелочноземельных и щелочных металлов, некоторые количества этих элементов могут оказаться в купфероновом осадке.

Купфероновые осадки объемисты, поэтому концентрация осаждаемых элементов не должна быть более 50—60 мг в 100 мл раствора. Предварительное охлаждение раствора до 5—10°, обычно рекомендуемое, необязательно.

Осадки промывают разбавленными растворами серной или соляной кислоты; последняя удобнее, так как в этом случае осадки обугливаются без вспенивания.

Озолять купфероновые осадки следует очень осторожно, медленно повышая температуру, так как при нагревании они разжижаются, вскипают и выделяют значительные количества сильно пахнущих летучих веществ. При сжигании особенно легко разжижаются сильно увлажненные осадки; поэтому после промывания осадки следует хорошо отсасывать, а перед фильтрованием добавлять к ним бумажную массу. Перед тем как положить осадки в тигель рекомендуется завернуть их в сухой беззольный фильтр и не придавливать плотно ко дну и стенкам, чтобы при свободном доступе теплого воздуха происходило постепенное высушивание.

Ход анализа. К слабокислому анализируемому раствору прибавляют столько серной кислоты (1:1), чтобы ее конечная концентрация составляла примерно 10% (по объему). Затем при помешивании медленно приливают 6% водный раствор купферона (10—15 мл на 0,1 г окислов осаждаемых элементов) до прекращения выделения тяжелого осадка. Прибавляют измельченную бумажную массу, перемешивают раствор, дают отстояться в течение нескольких минут, фильтруют и промывают осадок 10% (по объему) раствором HCl, содержащим небольшое количество купферона.

Фильтрат испытывают на полноту осаждения прибавлением к нему раствора купферона: появление белого полупрозрачного осадка, исчезающего при перемешивании, указывает на полноту осаждения.

Отфильтрованный и промытый осадок отсасывают, озоляют и взвешивают сумму окислов. В фильтрате могут содержаться алюминий, хром, бериллий и другие элементы, не осаждающиеся купфероном в сильнокислой среде.

При высоком содержании осаждающихся элементов, во избежание образования слишком объемистых осадков, обработку купфероном лучше производить из горячего раствора. В этом случае получают плотные пастообразные или твердые осадки, легко промываемые и озоляющиеся без вспенивания. Раствор нагревают примерно до 50—60°, прибавляют бумажную (беззольную) массу и при помешивании медленно приливают раствор купферона. Раствору

Примечание. Следует иметь в виду, что осадок может плотно пристать к стенкам стакана. Во избежание этого в раствор прибавляют бумажную массу

перед вливанием раствора купферона. Тогда выпадающий осадок оседает на бумаге и, перемешиваясь с ней, не пристает к стенкам стакана. Кроме того, следует обращать внимание на то, чтобы дно стакана не было перегретым. Для этого нужно снять стакан с плитки за несколько минут до начала осаждения.

дают отстояться в течение нескольких минут, фильтруют, а затем промывают и озоляют осадок, как указано выше.

8. ВЫДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ, ТАНТАЛА И ТИТАНА ТАННИНОМ

В зависимости от условий опыта таннином можно производить как отделение земельных кислот от других элементов, так и совместное осаждение их с сопутствующими элементами [37, 32]. Ниже приводятся два способа осаждения таннином:

а) осаждение в слабокислой оксалатной среде, применяемое при отделении тантала и ниобия от других элементов;

б) осаждение ниобия и тантала в нейтральной или слабоаммиачной среде совместно с другими элементами.

Осаждение таннином в минеральнокислом растворе описано на стр. 668.

Осаждение таннином в слабокислой оксалатной среде

В слабокислом оксалатном растворе ($\text{pH} \approx 4,5$) таннин полностью осаждает тантал, титан и ниобий. При этом не осаждаются цирконий, торий, железо, алюминий, уран, хром, ванадий, марганец и бериллий.

Этот метод, предложенный В. Шеллером, в последнее время значительно усовершенствован за счет введения комплексона [30], что позволяет просто и быстро отделять тантал, ниобий и титан от всех элементов, за исключением олова и сурьмы, количественно осаждающихся в данных условиях. Вольфрам при высоком его содержании осаждается частично; при содержании до 2% он отделяется практически полностью.

Ход анализа. Навеску руды или прокаленных окислов 0,25 г сплавляют с 8—10 г KHSO_4 . Сплав растворяют при нагревании в смеси, состоящей из 30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, 10 мл конц. HCl и 100 мл воды.

Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают водой, содержащей щавелевую кислоту и несколько капель соляной. К фильтрату добавляют 60—70 мл насыщенного раствора NH_4Cl , 0,5 г винной кислоты, 25 мл 10% водного раствора трилона Б и разбавляют водой до 400 мл. Устанавливают pH между 5—6 (по бромкрезоловому зеленому или пурпуровому) и нагревают раствор до кипения. К кипящему раствору добавляют 50 мл 10% раствора таннина (вследствие чего pH понижается до величины 4,5, необходимой для разделения) и кипятят в течение 2 мин., после чего оставляют раствор на 30 мин. в теплом месте. Осадок отфильтровывают, смывают в стакан и размешивают с жидкостью, содержащей в 1 г 5 г таннина, 100 мл насыщенного раствора NH_4Cl и 10 г трилона Б. Снова отфильтровывают осадок через тот же фильтр, два раза про-

мывают указанной выше жидкостью и окончательно отмывают насыщенным раствором хлорида аммония, содержащим 5% таннина. Далее осадок прокаливают и взвешивают сумму окислов ниобия, тантала и титана.

Осаждение таннином в нейтральной или слабоаммиачной среде

Этот метод применяют в тех случаях, когда не требуется отделения земляных кислот от других элементов и когда в растворе присутствуют винная и щавелевая кислоты, большие количества сульфатов и другие вещества, образующие растворимые соединения с танталом и ниобием.

Ход анализа. Анализируемый раствор нагревают, прибавляют аммиак и избыток его удаляют кипячением.¹ Затем к раствору прибавляют 10—20 г NH_4Cl , 5—10 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и раствор таннина в 10—15-кратном количестве по отношению к весу осаждаемых окислов. Раствор кипятят в течение нескольких минут, прибавляют бумажную беззольную массу и дают отстояться на теплой плитке. Осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором NH_4NO_3 и озоляют.

9. ВЫДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ФЕНИЛАРСОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Фениларсоновая кислота в солянокислом растворе (0,3—3 н.) количественно осаждает земляные кислоты в виде белого хлопьевидного осадка [3]. Винная кислота не мешает осаждению. В этих условиях осаждаются только цирконий, олово, частично титан и достигается отделение земляных кислот от всех остальных элементов.

Метод удобен для окончательной очистки от примесей малых количеств тантала и ниобия. Если проводить осаждение земляных кислот из виннокислого раствора, олово, сурьму, свинец и другие элементы сероводородной группы можно предварительно отделить в виде сульфидов.

Ход анализа. К горячему анализируемому раствору, кислотность которого соответствует 1 н. по соляной кислоте, приливают избыток 3% раствора фениларсоновой кислоты из расчета 25 мл на каждые 10 мг пятиоксида ниобия и тантала. Жидкость с осадком нагревают в течение часа на плитке, затем вводят небольшое количество мацерированной бумаги. Через несколько часов (или на следующий день) осадок отфильтровывают и промывают горячим 4% раствором NH_4NO_3 , подкисленным несколькими каплями азотной кислоты. Фильтр с осадком озоляют в фарфоровом тигле под тягой, а потом прокаливают в муфеле при 1000° до постоянного веса.

10. ВЫДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА МЕТОДОМ ГИДРОЛИЗА

При кипячении разбавленного солянокислого раствора земляные кислоты количественно выделяются в осадок и таким образом могут быть отделены от большинства сопутствующих элементов.

¹ Избыток аммиака не мешает полноте осаждения, но при этом получаются темные растворы.

Этот простейший метод отделения не требует специальных реагентов и может быть применен в том случае, если содержание ниобия и тантала превышает 2—3 мг и раствор не содержит тарtratов, оксалатов, фторидов и больших количеств сульфатов.

Условия выделения ниобия и тантала данным методом подробно изложены на стр. 703. Если содержание титана невелико, операция восстановления его цинком или кадмием исключается. В этих случаях к раствору прибавляют сернистую кислоту или сульфит натрия и кипятят, причем восстанавливается железо и разрушается перекись водорода, если она была введена по ходу анализа.

При выделении тантала и ниобия из растворов, содержащих большие количества сульфатов, их предварительно осаждают совместно с другими элементами едким натром ($\text{pH} \approx 12$) или аммиаком с последующим переводением гидроокисей в солянокислый раствор. При осаждении тантала и ниобия едким натром полутно достигается их отделение от основной массы вольфрама, молибдена и ванадия.

Гидролитическому выделению земельнык кислот мешает присутствие даже очень малых количеств фтор-иона. Ввиду этого при гидролизе для связывания фтора следует прибавлять 1—2 г H_2BO_3 или предварительно выделять земельные кислоты аммиаком или едким натром.

При гидролитическом выделении земельнык кислот коагуляция осадка их значительно ускоряется добавлением 20—30 мл 1% раствора желатины.

Выделенные гидролитическим путем земельные кислоты содержат небольшие примеси титана, циркония и других элементов.

11. ВЫДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗЕМЕЛЬНЫХ КИСЛОТ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И АММОНИЙНЫЕ СОЛИ

При выделении малых количеств земельнык кислот из раствора, содержащего много органических веществ или аммонийных солей, последние должны быть предварительно удалены.

Для этого раствор выпаривают с избытком азотной и серной кислот до полного разрушения органических веществ¹ и аммонийных солей. Для разложения сульфата или нитрата аммония выпаривание производят с царской водкой, а затем с азотной и серной кислотами. Разложение хлорида аммония достигается выпариванием с азотной и серной кислотами. После разрушения органических веществ и аммонийных солей оставшуюся жидкость, содержащую серную кислоту, переносят в кварцевую или платиновую чашку и выпаривают до удаления серной кислоты. Остаток растворяют в воде и из небольшого объема осаждают земельные кислоты аммиаком.

¹ Разрушение винной кислоты и кунферона — см. стр. 706.

12. ОТДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ОТ ТИТАНА

По ходу анализа титан всегда следует за ниобием и танталом. В водной среде они образуют комплексные соединения, в состав которых одновременно входят все три элемента; вследствие этого при разделении ниобия и тантала большие или меньшие количества их, особенно ниобия, могут остаться в растворе вместе с титаном. В то же время титан очень упорно удерживается осадками тантала и ниобия.

Отделение ниобия и тантала от титана наиболее полно достигается экстракционными методами, основанными на извлечении фторокомплексов ниобия и тантала из кислых растворов органическими кислородсодержащими растворителями (преимущественно кетонами). В определенных условиях опыта из сложной смеси элементов только ниобий и тантал переходят в органический растворитель, а другие элементы, в том числе и титан, остаются в водном растворе.

Простой и быстрый метод отделения тантала от титана, разработанный Ю. А. Черниковым с сотрудниками [13], основан на экстрагировании тантала циклогексаном из раствора, содержащего плавиковую и серную кислоты и сульфат аммония. Из органического растворителя тантал реэкстрагируется раствором оксалата аммония, содержащим борную кислоту. Этот метод позволяет полностью отделять тантал от очень больших количеств титана. Например при отделении 1 мг Ta_2O_5 от 200 мг TiO_2 с танталом остается менее 0,05 мг Ti. Ход анализа описан на стр. 700.

Избирательная растворимость фторокомплексов ниобия и тантала в кетонах используется также для их хроматографического отделения от титана, циркония и других элементов. Хроматографический метод Ф. Барстола с сотрудниками [16], видоизмененный затем Р. Мерсер и Р. Уэлс [25], основан на адсорбции фторокомплексов ниобия и тантала целлюлозой и последующем извлечении их метилэтилкетонам. При этом титан, цирконий и другие элементы, за исключением вольфрама, удерживаются целлюлозой.

Исследования И. Д. Борнеман и В. И. Чапвхиной [11] подтвердили возможность определения этим методом 0,1% Ta и Nb в рудах, содержащих 40—50% TiO_2 . Ход анализа описан на стр. 691.

Несмотря на большие преимущества экстракционных и хроматографических методов, они не всегда могут быть использованы в повсеместной практике рядовых лабораторий.

Более доступны гидролитические и таннинные методы отделения ниобия и тантала от титана, легко выполнимые и не связанные со специальными реагентами и аппаратурой.

В. С. Сырокомским и Н. Г. Кляменко [8] предложен метод гидролитического осаждения земельных кислот из сернокислого раствора при $pH = 1,5$ после предварительного восстановления титана до трехвалентного.

В. А. Ошман [9] рекомендует гидролитическое осаждение производить в солянокислой среде при кислотности, равной 0,5 н.

Эти методы пригодны для отделения земельной кислоты от титана при любых соотношениях элементов. При проверке метода В. А. Ошмана в лаборатории ВСЕГЕИ были получены вполне удовлетворительные результаты для содержания тантала и ниобия выше 0,1%.

Разделению не мешает присутствие многих элементов, что дает возможность исходить непосредственно из навески руды. Однако большие количества циркония мешают полноте выделения земельной кислоты.

Ход анализа методом гидролитического осаждения описан на стр. 703.

Танниновый метод

Танниновый метод, в отличие от гидролитического, применим в присутствии больших количеств циркония и позволяет выделять очень малые количества тантала и ниобия (0,1 мг).

Метод основан на осаждении тантала и ниобия таннином в кислой среде; титан удерживается в растворе введением больших количеств соляной кислоты или небольших количеств фтор-иона.

Ниже приводятся два варианта таннинового метода: хлоридно-танниновый и фторидно-танниновый.

Хлоридно-танниновый вариант. Хлоридно-танниновый вариант применяется для выделения малых количеств ниобия и тантала, а также для отделения основной массы титана при преобладании последнего.

Смесь оксидов (0,2—0,3 г) в закрытом платиновом тигле обрабатывают при нагревании 2—3 мл HF и 2—3 мл H_2SO_4 (1:1) до полного растворения. Затем крышку тигля снимают и выпаривают кислоту до начала выделения солей (не досуха), а при малом содержании земельной кислоты — до объема в 2—3 капли. К остатку прибавляют 10—15 мл HCl (1:1) и нагревают в течение 20—30 мин. Раствор переводят в стакан, тигель ополаскивают 20—30 мл воды, прибавляют 200—300 мл солянокислого раствора таннина,¹ бумажную массу и кипятят около часа, покрыв стакан часовым стеклом. После этого к горячему раствору прибавляют 50—100 мл HCl (1:4) и оставляют раствор на 2—3 часа или на ночь при комнатной температуре.

Осадок отфильтровывают, слегка промывают 3% раствором HCl , смывают обратно в стакан, прибавляют примерно 0,5 г таннина и 40—50 мл конц. HCl . Затем раствор разбавляют водой до 200—250 мл, кипятят в течение 20—30 мин., охлаждают и фильтруют;

¹ Для приготовления солянокислого раствора таннина смешивают равные объемы 2% водного раствора таннина и соляной кислоты (1:4). См. также примечание на стр. 697.

осадок промывают 3% раствором HCl , озоляют и прокаливают. Осадок содержит все количество тантала и ниобия и небольшие количества титана.

Дальнейший ход анализа зависит от содержания тантала и ниобия и метода их конечного определения.

Если количества земельные кислот невелики (менее 10 мг), отделение оставшегося титана производят повторением вышеописанной операции, но с меньшими количествами всех реагентов; при этом смывания осадка с фильтра и кипячения с соляной кислотой можно не производить.

Осадок пятиокисей ниобия и тантала переводят в оксалатный раствор и определяют тантал и ниобий колориметрическим методом (стр. 683), или же осадок взвешивают и определяют титан колориметрическим методом, а содержание земельные кислот устанавливают по разности.

При высоком содержании ниобия и тантала очистку их производят фториднотаннинным методом.

Применение хлориднотаннинного метода для определения тантала и ниобия в титановых рудах описано на стр. 693.

Фториднотаннинный вариант. Фториднотаннинный вариант применяют для отделения больших количеств ниобия и тантала от малых количеств титана [5].

Выделение основано на различной устойчивости фторидных комплексов земельные кислот и титана. Фторидные комплексы всех трех элементов хорошо растворимы в солянокислом растворе таннина. При прибавлении к такому раствору борной кислоты тантал и ниобий выпадают в осадок, а титан остается в растворе. В присутствии больших количеств фтора заметные количества тантала и ниобия могут остаться в растворе вместе с титаном. Поэтому избыток фторидона, оставшийся после перевода окислов во фториды, должен быть минимальным.

Отделение выполняют следующим образом.

Смесь окислов (0,1—0,2 г) в платиновом тигле растворяют при слабом нагревании в 1—2 мл HF . После полного растворения удаляют избыток плавиковой кислоты осторожным выпариванием до минимального объема (2—3 капли) или до начала выделения солей. Если этот момент был упущен (остаток выпарен досуха), следует прибавить 2—3 капли HF и повторить выпаривание. После этого в тигель приливают 10—15 мл HCl (1:1), нагревают в течение 10—15 мин., перемешивают стеклянной палочкой и переносят раствор в стакан, ополаскивая тигель 20—30 мл воды. Затем приливают 200—300 мл солянокислого раствора таннина и прибавляют столько борной кислоты, чтобы ее концентрация в растворе составила около 3%. Раствор перемешивают; при этом начинается бурно-красный хлопьевидный осадок таннинных комплексов тантала и ниобия. Добавляют бумажную массу, покрывают стакан часовым стеклом, кипятят около часа и после этого к горячему

раствору прибавляют 100—150 мл HCl (1:4). Через 1—2 часа (можно через ночь) раствор фильтруют и промывают осадок 3% раствором HCl .

Борная кислота легко отмывается, но для уверенности в полном удалении ее осадок смывают обратно в стакан, прибавляют 0,5 г таннина, 20—30 мл конц. HCl , разбавляют водой до 150—200 мл, нагревают почти до кипения и фильтруют через тот же фильтр. Осадок озолотят, прокалывают и взвешивают сумму пятиокисей тантала и ниобия. Незначительное содержание титана в них можно определить колориметрическим методом.

Определение титана. В фильтрах после выделения тантала и ниобия хлоридотанниновым или фторидотанниновым методом титан может быть выделен прибавлением аммиака до слабощелочной реакции. При этом выпадает объемистый танниновый осадок; прокалывание его дает двуокись титана. Если при разделении применялся фторидотанниновый метод, танниновый осадок титана должен быть тщательно отмыт от борной кислоты. Для этого его промывают 2% раствором NH_4Cl , затем смывают обратно в стакан, прибавляют 0,5 г таннина, 4—5 г NH_4Cl , нагревают до кипения, фильтруют через тот же фильтр, промывают, прокалывают и взвешивают двуокись титана.

Пирогалловый метод

Метод основан на образовании труднорастворимых соединений ниобия и тантала с пирогалловой кислотой в присутствии минеральных кислот; титан в тех же условиях дает легкорастворимое соединение [3].

В щелочной среде все три элемента образуют легкорастворимые комплексные соединения; при подкислении такого раствора соляной кислотой и кипячении земельные кислоты количественно осаждаются, а основная масса титана остается в растворе. Повторением операции разделения титан можно отделить почти полностью.

Полное разделение достигается только в присутствии некоторых количеств железа; в отсутствие железа часть ниобия уходит в раствор вместе с титаном.

Пирогалловый метод позволяет отделить земельные кислоты от титана, циркония, железа, алюминия и ряда других элементов. Метод описан в руководстве А. И. Пономарева [22].

13. ОТДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ОТ ЦИРКОНИЯ

Отделение тантала и ниобия от циркония представляет не менее сложную задачу, чем отделение от титана. Однако цирконий не создает особых трудностей для определения тантала и ниобия, так как при колориметрическом методе он почти не оказывает влияния, а при весовом методе примесь его легко может быть определена фосфатным способом (стр. 772).

Удовлетворительные результаты отделения ниобия и тантала от циркония могут быть получены путем осаждения таннина в оксалатном растворе в присутствии комплексона (стр. 665).

Отделение относительно больших количеств тантала и ниобия от циркония достигается фториднотанниновым методом; при этом земельные кислоты выделяются совершенно свободными от циркония при однократном осаждении.

Для отделения малых количеств тантала и ниобия от больших количеств циркония может быть применен хлориднотанниновый метод с обязательным повторением операции осаждения, так как цирконий довольно упорно удерживается танниновым осадком тантала и ниобия.

Последние два метода удобны тем, что ими достигается одновременное отделение тантала и ниобия от циркония и титана.

Представляет также интерес метод В. Шеллера [32], основанный на сплавлении смеси окислов с поташом и выщелачивании сплава раствором едкого кали. При этом основная масса земельных кислот переходит в раствор, а цирконий с примесью небольших количеств земельных кислот оказывается в осадке. Щелочную вытяжку подкисляют, затем осаждают земельные кислоты аммиаком. Осадок циркония переводят в оксалатный раствор и выделяют остаточное количество ниобия и тантала таннином.

При одновременном присутствии тантала, ниобия, циркония и фосфора обычные методы разложения руды и переведения металлов в раствор приводят к выделению осадка фосфата циркония, что в значительной мере осложняет ход разделения. При таком сочетании элементов отделение циркония может быть достигнуто прибавлением избытка таннина к оксалатному раствору, содержащему указанные элементы и небольшие количества фтор-иона. Такой раствор может быть получен при сплавлении окислов с бифторидом калия и последующем растворении сплава в 4% $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Тантал и ниобий количественно выделяются в осадок, а в растворе остаются фосфор и основная масса циркония.

Ход анализа при сплавлении с поташом. Смесь окислов сплавляют с 3—6 г K_2CO_3 в платиновом тигле и по охлаждению выщелачивают сплав 2% горячим раствором KOH. Раствор фильтруют через плотный фильтр, содержащий в вершине конуса прокладку из прессованной фильтровальной бумаги; чтобы получить прозрачный фильтрат, раствор еще раз пропускают через тот же фильтр.

Остаток промывают 1% раствором K_2CO_3 . Фильтрат содержит основную массу земельных кислот; в остатке находится весь цирконий с примесями земельных кислот (главным образом тантала).

Для выделения основной массы земельных кислот щелочной фильтрат разбавляют, нагревают до кипения, подкисляют соляной или азотной кислотой и осаждают избытком аммиака. Хлопьевидный осадок земельных кислот отфильтровывают и промывают; осадок сохраняют.

Для выделения остаточного количества земельные кислоты не-растворимый остаток после щелочной вытяжки переносят в стакан, фильтр разрывают, прибавляют соляную кислоту, а затем избыток аммиака. Осадок и бумажную массу отфильтровывают, промывают несколько раз раствором хлорида аммония и прокаливают в кварцевом тигле. Смесь окислов сплавляют с бисульфатом калия. Сплав растворяют в растворе оксалата аммония и осаждают земельные кислоты таннином (стр. 665). Танниновый осадок присоединяют к основной массе земельные кислоты, прокаливают и взвешивают сумму пятиокисей.

Ход анализа при сплавлении с кислым фторидом калия. Навеску 0,25—0,50 г сплавляют в платиновом закрытом тигле с 5—10-кратным количеством кислого фторида калия. Разложение начинают при низкой температуре, под конец сплавляют при температуре красного каления до получения прозрачного сплава; чрезмерного повышения температуры следует избегать. Сплав растворяют при нагревании в 150—250 мл 3% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (при большом содержании тантала часть его может остаться в нерастворимом остатке). В раствор вводят 5—10 г NH_4Cl , разбавляют водой до 200—300 мл, нагревают до кипения, медленно при помешивании приливают 20—30 мл 5% раствора таннина, кипятят в течение 30—40 мин. и оставляют на теплой плитке до просветления жидкости над осадком. Отстоявшийся теплый раствор фильтруют. Осадок промывают 2% раствором NH_4Cl , прокаливают и взвешивают сумму пятиокисей ниобия и тантала, загрязненных небольшим количеством окиси циркония.

Окончательное отделение циркония можно произвести осаждением земельные кислоты таннином в присутствии комплексона, а также фторидотаннинным или хлоридотаннинным методом.

Титан, в условиях данного метода, осаждается вместе с танталом и ниобием.

Отделение ниобия и тантала от циркония может быть выполнено фторидокетоновым методом, разработанным Г. Мильнером с сотрудниками [26] для циркониевых сталей. По этому методу тантал и ниобий отделяются экстракцией изобутилметилкетонном из раствора 10 м. по плавиковой кислоте, 6 м. по серной кислоте и 2,2 м. по фториду аммония с последующей рекстракцией из органического растворителя перекисью водорода.

По методу П. Стивенсона и Г. Хикса [31] разделение производят экстрагированием тантала и ниобия диизопропилкетонном (стр. 682).

Кроме того, тантал и ниобий хорошо отделяются от циркония фторидокетоновым хроматографическим методом (стр. 680 и 691).

14. ОТДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ОТ ВОЛЬФРАМА

Вольфрам обычно следует за ниобием и танталом при отделении их от других элементов. Относительно малые количества вольфрама не мешают при колориметрическом определении ниобия и тантала. При весовом определении примесь вольфрама

определяют колориметрическим методом и найденные количества его вычитают из веса пятиокисей ниобия и тантала.

В присутствии больших количеств вольфрама основную массу его легко можно отделить осаждением ниобия и тантала едким натром при $\text{pH} \approx 12$ [28] с последующим промыванием гидроокисей раствором хлорида натрия. Полученный осадок гидроокисей легко растворяется в винной кислоте.

Малые количества вольфрама могут быть отделены осаждением тантала и ниобия таннином в присутствии комплексона (стр. 665).

Полное отделение ниобия и тантала от вольфрама производят магнизальным методом по В. Шеллеру [35, 37] или по улучшенному варианту этого метода, разработанному Р. Б. Голубцовой [6] и пригодному также для отделения вольфрама от титана и циркония.

Сущность метода заключается в следующем. Смесь окислов переводят в раствор сплавлением с поташом, выделяют танталат и ниобат магния осаждением сульфатом магния, а в фильтрате выделяют вольфрам таннином и цинхоином.

По данным Р. Б. Голубцовой, разделение более успешно достигается в том случае, когда осаждение танталата и ниобата магния производят при $\text{pH} = 9-10,5$ и для сплавления смеси окислов вместо поташа применяют карбонат калия-натрия.

Ход анализа по В. Шеллеру. Вариант I (преобладает содержание земельные кислот). Смесь окислов (0,2—0,5 г) сплавляют с 4—6 г K_2CO_3 в платиновом тигле до получения прозрачного сплава. Остывший сплав растворяют в 100—200 мл горячей воды, раствор нагревают до кипения и приливают по каплям 25—40 мл свежеприготовленного раствора, содержащего 4 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 8 г NH_4Cl и несколько капель аммония в 100 мл воды. После стояния в течение 10—15 мин. на водяной бане белый хлопьевидный осадок ниобата и танталата магния отфильтровывают и хорошо промывают 2% раствором NH_4Cl . Далее осадок смывают в стакан и обрабатывают разбавленной соляной кислотой. Суспензию кипятят, прибавляют 5 г NH_4Cl , 5 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 0,5—1,0 г таннина (в растворе). Осадок перемешивают с бумажной массой, отфильтровывают, промывают 2% раствором NH_4NO_3 , содержащим немного таннина, сжигают в платиновом тигле и взвешивают в виде $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$.

Если в исходной смеси окислов содержание окиси вольфрама больше 0,02 г, операцию разделения следует повторить.

Фильтрат (или соединенные фильтраты) после осаждения магнизальной смесью заключает весь вольфрам и обычно немного ниобия, если содержание последнего преобладает над содержанием тантала.

Для выделения вольфрама и остатка ниобия раствор обрабатывают 10—20 г NH_4Cl , подкисляют соляной кислотой, нагревают, прибавляют 0,5 г таннина (в растворе) и 10 мл 2,5% раствора

солянокислого цинхонина.¹ Через несколько часов осадок отфильтровывают, промывают раствором хлорида аммония, содержащего немного танина, прокалывают и взвешивают окись вольфрама, загрязненную ниобием.

По цвету танинового осадка и прокаленных окисей можно судить об относительном содержании ниобия и вольфрама. Если таниновый осадок перед прибавлением раствора цинхонина имеет кофейно-коричневый цвет, а после прокалывания — желтый, содержание ниобия в нем очень мало; если же цвет осадка красно-коричневый или даже красный (при малом содержании вольфрама), а после прокалывания — бледножелтый или белый, значит осадок содержит в основном ниобий.

Чистота прокаленного и взвешенного таниново-цинхонинового осадка может быть испытана по второму варианту, применяемому для определения малых количеств земельные кислот в окиси вольфрама.

Вариант 2 (преобладает содержание вольфрама). Смесь окислов сплавляют с едким натром в никелевом тигле. Если смесь состоит в основном из окиси вольфрама, 1 г ее сплавляют с 2 г щелочи; меньшие осадки (полученные магнетальным способом) сплавляют с 0,2—0,5 г щелочи. Нагревание ведут в течение короткого времени до образования прозрачного сплава. Охлажденный сплав растворяют в тигле в минимальном количестве теплого полунасыщенного раствора хлорида натрия. Раствор переводят в маленький стакан и оставляют на 2 (или более) часа на холоду до оседания хлопьевидного осадка ниобата (танталата) натрия.

Осадок отфильтровывают через небольшую воронку с маленькой плотной прокладкой из фильтровальной массы, наблюдая при этом, чтобы фильтрат был совершенно прозрачен; иногда требуется повторное фильтрование. Далее осадок промывают минимальным количеством полунасыщенного раствора хлорида натрия порциями по 2—3 мл, переносят вместе с фильтром в стакан, обрабатывают разбавленной соляной кислотой, а затем небольшим избытком разбавленного аммиака. Выделившийся осадок отфильтровывают через маленький фильтр, промывают 2% раствором NH_4Cl , прокалывают и взвешивают в виде $(\text{NbTa})_2\text{O}_5$. Щелочной фильтрат от осадка натриевых солей, содержащих вольфрамат, обрабатывают хлоридом аммония и выделяют окись вольфрама, как описано выше. Прокаленную окись вольфрама желтого цвета, свободную от ниобия, взвешивают или определяют вольфрам по разности.

Ход анализа по Р. Б. Голубцовой. Окиси сплавляют с 5 г KNaCO_3 , сплав выщелачивают водой и прибавляют к раствору смесь из 1 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2 г NH_4Cl , 2 мл NH_4OH и 25 мл воды. Стакан накрывают стеклом и нагревают в течение часа на

¹ Цинхонин можно заменить β-нафтохинолином.

водяной бане. В осадке находится ниобий, в фильтрате — вольфрам.

Осадок, содержащий ниобий, промывают несколько раз насыщенным раствором хлорида аммония, переносят вместе с фильтром обратно в стакан, приливают 30 мл насыщенного раствора NH_4Cl и нейтрализуют соляной кислотой по метиловому оранжевому до слабокислой реакции. Определение ниобия может быть закончено либо осаждением таннином или пирогаллолом в присутствии ацетата аммония, либо осаждением фениларсоновой кислотой.

В фильтрате может быть определен вольфрам.

V. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Сходство аналитических свойств ниобия и тантала обуславливает большие трудности при разделении этих элементов. Из большого числа методов количественного разделения ниобия и тантала достаточно надежны гипофосфитный метод И. П. Алимарины и Т. А. Буровой [1] и танниновый метод В. Шеллера [37]. Второй метод несколько сложен, длителен и требует большого опыта. На практике чаще применяют упрощенные варианты этого метода.

Из методов, предложенных в последнее время, представляет большой интерес хроматографический метод Ф. Барстела и А. Вильямса [16], отличающийся высокой точностью и не требующий предварительного полного отделения сопутствующих элементов, в том числе титана.¹ Еще проще метод П. Стивенсона и Г. Хикса [31], основанный на экстракции фторидных комплексов диизопропилкетонем из раствора, содержащего соляную и плавиковую кислоты. Тантал экстрагируется при значительно более низкой концентрации плавиковой кислоты, чем ниобий, что делает возможным их разделение. Титан и ряд других элементов не мешают, так как при экстракции они остаются в водном слое.

Широкому внедрению экстракционных методов пока препятствует дефицитность реагентов и аппаратуры.

Для приближенного разделения тантала и ниобия могут быть применены иодатный метод Ю. А. Чернихова и Т. А. Успенской [14] и бикарбонатный метод Г. Фуке и Дж. Даублендера [11, стр. 376]. Эти методы просты в исполнении и требуют обычных реагентов.

1. ГИПОФОСФИТНЫЙ МЕТОД И. П. АЛИМАРИНЫ И Т. А. БУРОВОЙ

Метод основан на образовании труднорастворимого соединения тантала состава $[(\text{PO}_2\text{H}_2)(\text{Ta}_2\text{O}_5)]\text{H}$, получающегося при действии фосфорноватистой кислоты на щавелевокислый раствор земельных

¹ И. Д. Борнеман и В. И. Чистухина [11] проверили этот метод на искусственных смесях и природных образцах, содержавших от 2 до 70% земельных кислот.

кислот; ниобий при этом не осаждается. Разделение тантала и ниобия является количественным после однократного или двукратного осаждения. Осадок соединения тантала растворим в кипящем концентрированном растворе шавелевой кислоты. Применяемая для осаждения тантала фосфорноватистая кислота не должна содержать фосфористой кислоты (продукт окисления), так как последняя образует нерастворимый осадок как с танталом, так и с ниобием.

Ход анализа. Земельные кислоты (50—100 мг) сплавляют с 1,5 г $K_2S_2O_7$ и растворяют сплав в горячем насыщенном растворе оксалата аммония, который берут в таком количестве, чтобы конечный объем в 100 мл содержал его около 2 г. Затем добавляют 1,5 г NH_4Cl , 4 г $NaNH_2PO_2$ и доводят раствор до кипения. В горячий раствор приливают при помешивании 30 мл HCl (уд. вес 1,12). При большом содержании тантала (не ниже 10—12 мг) сразу же появляется помутнение и наступает коагуляция. При малом содержании тантала (1—2 мг) осадок выпадает после непродолжительного кипячения раствора.

Следует избегать слишком длительного кипячения и не оставлять осадок в растворе на ночь, так как при этом фосфорноватистая кислота может частично окислиться в фосфористую, которая вызывает загрязнение осадка ниобием.

Как только осадок скоагулирует, добавляют немного мацерированной бумаги, отфильтровывают горячий раствор и хорошо промывают осадок горячей водой. Затем осадок вместе с фильтром переносят в стакан, где производилось осаждение, и обрабатывают при нагревании 1,7 г шавелевой кислоты, растворенной в минимальном количестве воды. Раствор разбавляют водой до 100 мл и нейтрализуют аммиаком в присутствии метилового красного, после чего производят вторичное осаждение гипофосфитом натрия.

Осадок вместе с фильтром переносят обратно в стакан и растворяют в 50 мл 6% раствора шавелевой кислоты при нагревании до кипения. К полученному раствору добавляют 10 мл свежеприготовленного 2% раствора таннина, а затем по каплям аммиак до появления осадка; после этого вводят 3—4 г NH_4Cl и нагревают раствор в течение нескольких минут. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают горячим 2,5% раствором NH_4Cl , озоляют (вместе с фильтром) в фарфоровом тигле, а затем прокаливают в муфельной печи и взвешивают пятиокись тантала.

После двукратного разделения гипофосфитом натрия танниновый осадок должен иметь лимонно-желтый цвет; если он имеет оранжево-красный оттенок, это свидетельствует о примеси титана или ниобия. В таких случаях во взвешенном осадке определяют содержание ниобия и титана колориметрическим методом. Осаждение тантала из шавелевокислого раствора можно производить также купфером.

Содержание ниобия обычно находят по разности, вычитая вес пятиокиси тантала из общего веса пятиокисей тантала и ниобия.

Для прямого определения ниобия к шавелевокислому фильтрату после отделения гипофосфитного осадка тантала добавляют 10 мл 2% раствора таннина и аммиак до слабощелочной реакции. Жидкость нагревают до кипения и после коагуляции отфильтровывают оранжево-красный осадок; осадок промывают 2% раствором NH_4Cl и 2—3 раза водой, озолют и прокалывают в фарфоровом тигле.¹ Вместо таннина можно с равным успехом пользоваться для осаждения ниобия купферомом (в этом случае осадок пересаждают для полного удаления фосфорной кислоты).

С целью удаления адсорбированных щелочных металлов в тигель добавляют 0,5 мл HNO_3 (1:1); после непродолжительного нагревания на закрытой водяной бане раствор нейтрализуют аммиаком, пятиокись ниобия отфильтровывают через маленький фильтр и снова прокалывают до постоянного веса в том же тигле. Если имеются сомнения в полноте разделения гипофосфитом натрия, в прокаленном осадке пятиокиси ниобия может быть определена примесь тантала колориметрическим способом. Однако это определение не является обязательным, так как осаждение тантала практически происходит количественно.

2. ТАННИНОВЫЙ МЕТОД

Тантал и ниобий осаждаются из шавелевокислого раствора избытком таннина при различном pH среды. Вследствие близости величины pH осаждения тантал и ниобий не могут быть количественно разделены в один прием, так как полное осаждение тантала сопровождается частичным соосаждением ниобия. Однако количественное разделение все же возможно, если применять процесс фракционного осаждения с последующей повторной очисткой промежуточных фракций. Возможность разделения обуславливается наличием буферной смеси оксалата аммония и шавелевой кислоты, замедляющей изменение pH при нейтрализации раствора. Разделение осуществляется путем регулирования количеств таннина и аммиака.

Процесс разделения легко контролировать по цвету осадков. Чистый танталовый комплекс — светложелтый, ниобиевый комплекс — яркокрасный. Небольшая примесь ниобия сообщает осадку тантала оранжевый цвет. Бледножелтый цвет комплекса тантала является вполне надежным показателем его чистоты. Танниновый комплекс титана красного цвета по виду сходен с ниобиевым комплексом. Он сообщает осадку тантала желто-коричневый оттенок и тем самым маскирует перемену цвета при разделении тантала и ниобия, так как соосаждается с танталом до того, как может выпасть в осадок ниобий. Вследствие этого титан должен быть

¹ Следует обращать особое внимание на тщательное промывание осадков, так как они нередко бывают сильно загрязнены осадителем.

почти полностью отделен перед разделением тантала и ниобия; содержание его не должно превышать 2% от количества тантала. Такие количества титана не мешают разделению, но при этом осадок тантала получается темножелтым вместо светложелтого.

Наша практика показала, что при относительно малом содержании тантала в смеси пятиокисей удобно производить окончательное отделение титана после осаждения фракции, содержащей весь тантал с небольшими количествами ниобия; в этом случае отделение титана значительно упрощается.

Для получения правильных окрасок следует применять чистый таннин (светлоокрашенный).

В процессе фракционирования получают:

- 1) танталовая фракция, свободная от ниобия (желтый осадок);
- 2) промежуточная фракция (оранжевый или красный осадок);
- 3) ниобиевый фильтрат, свободный от тантала.

В результате обработки промежуточной фракции снова получают 3 фракции. Процесс фракционирования заканчивают, когда вес промежуточной фракции станет очень небольшим.

Если в смеси пятиокисей преобладает ниобий (тантала менее $\frac{1}{3}$), при первом фракционировании желтой фракции не будет; она может быть выделена только при повторном фракционировании.

При некотором навыке полное отделение тантала от ниобия может быть достигнуто после двукратного фракционирования.

Ход анализа. Пятиокиси ниобия и тантала (0,2 г) сплавляют с пиросульфатом калия и растворяют сплав в 50—100 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Затем раствор разбавляют водой (приблизительно до 200 мл), нагревают до кипения и прибавляют из бюретки 2% раствор таннина в количестве 3—5-кратном по отношению к ожидаемому количеству тантала. Далее продолжают прибавление таннина по каплям до появления оранжевого осадка, исчезающего при помешивании, после чего прибавляют 20 мл насыщенного раствора NH_4Cl и кипятят раствор в течение нескольких минут. Желтый осадок таннинового комплекса тантала отфильтровывают и промывают 2% раствором NH_4Cl . Фильтрат несколько упаривают и осторожным прибавлением к нему таннина и 1 н. раствора NH_4OH выделяют небольшой оранжево-красный осадок промежуточной фракции. Последнюю отфильтровывают, прокаливают и выделяют из нее дополнительную фракцию тантала. Танталовые фракции объединяют, прокаливают и взвешивают в виде пятиокиси. В соединенных фильтратах осаждают ниобий прибавлением аммиака до слабощелочной реакции.

3. УПРОЩЕННЫЙ ТАННИНОВЫЙ МЕТОД

Как уже указывалось, разделение ниобия и тантала путем фракционирования даст надежные результаты, но требует очень много времени. Ввиду этого для отдельного определения ниобия и

тантала рациональнее применять упрощенные варианты таннинового метода с конечным колориметрическим определением.

По Ю. А. Черникову и Е. И. Вандельштейн [12] тантал осаждают таннином, контролируя полноту осаждения по цвету осадка. Ниобий, увлеченный в осадок тантала, определяют колориметрическим методом.

По Т. Куннингему [17] тантал осаждают из кипящего раствора таннином при $\text{pH} = 4,6$ в присутствии бромфенолового синего. В этих условиях в осадок полностью выпадает тантал с некоторым количеством ниобия, который затем определяют объемным способом.

Проверка этого метода показала, что если понизить pH до 3,7—4,0, то тантал осаждается полностью и осадок содержит лишь небольшие количества ниобия, легко определяемые колориметрическим способом. Степень нейтрализации аммиаком легко установить по переходу цвета индикатора от желтого к бесцветному, а затем к бледнофиолетовому. Усиление интенсивности фиолетовой окраски указывает на излишек аммиака.

Ход анализа. Пятиокиси ниобия и тантала сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав выщелачивают 100 мл горячего 2% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. К раствору прибавляют 2 мл H_2SO_4 (1 : 1), разбавляют до 250 мл горячей водой и нагревают до кипения. Затем прибавляют 2 капли 0,25% раствора бромфенолового синего (0,25 г индикатора растворяют в 7,5 мл 0,05 н. раствора NaOH и разбавляют водой до 100 мл) и осторожно титруют аммиаком (1 : 2) до перехода цвета раствора из желтого в бледнофиолетовый. После этого добавляют 25—30 мл свежеприготовленного 1% раствора таннина, 10 г NH_4Cl и бумажную массу. Нагревают раствор до кипения и кипятят в течение 15 мин. Горячий раствор фильтруют, осадок промывают 20—25 раз 20% раствором NH_4Cl , озоляют, прокаливают и определяют содержание ниобия в осадке колориметрическим методом; тантал определяют по разности.

4. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на адсорбции фторидных комплексов тантала и ниобия целлюлозой и селективной десорбции их метилэтилкетонем. В слабнокислом растворе тантал дает растворимое в метилэтилкетоне соединение $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$; в этих условиях ниобий дает оксисоединение $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_6$, растворимое в воде и удерживаемое целлюлозой. При повышении концентрации плавиковой кислоты в органический растворитель переходит и ниобий в виде $(\text{NH}_4)_2\text{NbF}_7$. Элементы, сопутствующие ниобию и танталу, удерживаются целлюлозой; вольтфрам частично переходит в органический растворитель.

Ход анализа. Приготавливают хроматографическую полиэтиленовую колонку, для чего в платиновую или полиэтиленовую чашку наливают 180 мл метилэтилкетона, насыщенного водой, и прибавляют 20—25 г

целлюлозы. Затем с помощью политеновой ложечки переносят целлюлозу в колонку, в которую предварительно налито 5—7 мл метилэтилкетона, насыщенного водой. Каждую порцию целлюлозы осторожно проталкивают политеновой палочкой и лишь слегка прижимают к ранее помещенному в колонку кусочку целлюлозы. Если целлюлоза с трудом проталкивается, ее следует извлечь и меньшими порциями вновь ввести в колонку. Длина слоя адсорбента — 35 см, диаметр — 2 см.

После разложения навески гидроксида ниобия, тантала и других элементов выделяют совместно аммиаком. Осадок переносят в платиновую чашку, растворяют в плавиковой кислоте и выпаривают ее почти досуха. Остаток растворяют в 25 мл 10% (по весу) раствора HF. Чашку накрывают крышкой и нагревают в течение 10 мин. на водяной бане, затем прибавляют 3 г NH_4F и нагревают еще 10 мин. После охлаждения раствора снимают крышку и тщательно вытирают ее целлюлозой; целлюлозу помещают в этот же раствор и получают густую кашицу, которую с помощью политеновой ложечки и палочки переносят в колонку А, заранее наполненную целлюлозой (рис. 1).

Через приготовленную колонку пропускают 300 мл метилэтилкетона, насыщенного водой. Первыми порциями этого растворителя обмывают чашку, ложечку и палочку (для этого достаточно 50—70 мл). Затем надевают на колонку резервуар В, выливают в него оставшиеся 230—250 мл метилэтилкетона, насыщенного водой, и собирают фильтрат I до тех пор, пока уровень растворителя в колонке не сравняется с верхним краем адсорбента (нельзя допускать, чтобы весь растворитель вытек из колонки).

Затем в резервуар на колонке выливают 500 мл метилэтилкетона, содержащего плавиковую кислоту (реактив 2) и собирают фильтрат II в другой политеновый стакан. Скорость прохождения растворителя составляет 7—8 мл/мин.

Полученные фильтраты I и II выпаривают отдельно на водяной бане в больших платиновых чашках до объема 50—60 мл, после чего переносят в платиновые чашки меньшего диаметра (5—7 см) и выпаривают досуха. Затем добавляют по несколько капель

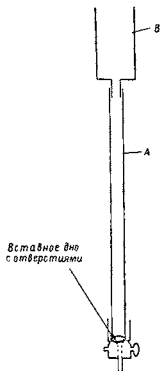


Рис. 1. Схема хроматографической колонки

концентрированной азотной кислоты и по 3—4 мл H_2SO_4 (1:1), снова выпаривают, прокалывают и взвешивают соответственно пятиокись тантала и пятиокись ниобия.

Реактивы

1. Метилэтилкетон, насыщенный водой. В делительную воронку наливают 450 мл метилэтилкетона (стр. 693) и 60 мл воды; встряхивают в течение 10 мин и оставляют стоять не менее 5 час. до полного расслоения. Водный слой отбрабыывают, органический — сливают в сухую колбу.

2. Метилэтилкетон, содержащий HF. К 87,5 мл метилэтилкетона приливают 12,5 мл 40% раствора HF.

3. Целлюлоза. 60 г беленой сульфитной целлюлозы разрезают на мелкие кусочки, помещают в фарфоровый стакан, смачивают 50 мл воды и перемешивают в течение 5 мин. Затем добавляют 4 порции воды по 200 мл, каждый раз перемешивая 5 мин. Полученную однородную массу нагревают в течение 15 мин., прибавляют 30 мл конц. HNO_3 и нагревают еще 20 мин. при слабом помешивании.

Целлюлозу отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой (до нейтральной реакции), затем последовательно 300 мл этилового спирта и 300 мл эфира. Хранят в банке с притертой пробкой.

Аппаратура

1. Полиэтиловая колонка А с резервуаром В (рис. 1) длиной 45 см, диаметром 2 см; высота резервуара 14 см, диаметр 7 см.

Полиэтиловые стаканы емкостью 500—600 мл и полиэтиловые палочки.

2. Резиновая пилетка для отмеривания объемов плавиковой кислоты.

Резиновую трубку малого диаметра вставляют в более широкую трубку, конец которой закрыт пробкой. Определяют число капель в данном объеме и таким образом вычисляют объем одной капли.

5. ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на способности фторидных комплексов тантала и ниобия экстрагироваться диизопропилкетонем из растворов, содержащих плавиковую кислоту, причем тантал может экстрагироваться и при низкой концентрации плавиковой кислоты, а ниобий только при высокой [31]. Олово, титан, цирконий, кремнезем и магний не экстрагируются диизопропилкетонем и таким образом могут быть отделены. Чтобы уменьшить действие плавиковой кислоты на стеклянную посуду, следует работать возможно быстрее и при невысокой температуре. Этим методом П. Стивенсон и Г. Хикс получили танталовую фракцию, содержащую 99,5% Ta и 0,5% Nb и ниобиевую фракцию, содержащую 98% Nb и 2% Ta.

Ход анализа. Окислы растворяют раствором 3 м. по HCl и 0,4 м. по HF. Затем прибавляют равный объем диизопропилкетона, перемешивают в течение 1 мин. и разделяют фракции. Водную фракцию подвергают вторичной экстракции. Соединенные органические фракции промывают 3 м. раствором HCl и 0,4 м. раствором HF, промывные воды присоединяют к водной фракции. Полученные водные фракции обрабатывают борной кислотой для связывания фторидов и осаждают ниобий аммиаком. Осадок отфильтровывают и промывают раствором нитрата аммония. Тантал выделяют из органической фракции экстракцией водой с последующим осаждением аммиаком в присутствии борной кислоты.

VI. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

За последние годы разработаны точные колориметрические и спектрофотометрические методы определения ниобия и тантала, по простоте и скорости выполнения превосходящие все другие.

При колориметрическом определении существенное значение имеет правильное приготовление стандартных растворов ниобия и тантала. Практика показывает, что постоянным источником ошибок является неустойчивость стандартных растворов вследствие частичного гидролиза соединений ниобия, а особенно тантала. Это приводит к получению завышенных результатов анализа.

При приготовлении стандартных растворов необходимо соблюдать следующие условия:

1) окиси тантала и ниобия следует разлагать длительным сплавлением с большим избытком пиросульфата калия; в конце сплавления рекомендуется добавлять серную кислоту;

2) растворение сплава должно производиться при температуре около 90° при непрерывном перемешивании не менее 30 мин.; полученный раствор должен быть совершенно прозрачным [18].

Первое условие обеспечивает перевод пятиокисей ниобия и тантала в растворимое состояние, второе — устойчивость раствора.

Способ приготовления стандартных растворов см. стр. 691, 697.

Соединения ниобия и тантала, используемые при колориметрии (роданидный комплекс ниобия, пирогалловые и пероксидные комплексы тантала и ниобия), имеют характерный максимум поглощения в ультрафиолетовой области спектра, что позволяет значительно повысить точность и чувствительность колориметрического определения этих элементов.

1. РОДАНИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ

Роданидный метод является универсальным и наиболее чувствительным методом определения ниобия. Метод основан на взаимодействии ниобия с роданистоводородной кислотой в солянокислом растворе с образованием желтого комплексного соединения — ниобий-гексороданида $[H[NbO(SCN)_6]]$. Этот комплекс экстрагируется из водных растворов эфиром. Окраска комплекса в эфирном растворе является интенсивной и устойчивой в течение нескольких часов.

Тантал в тех же условиях образует бесцветный комплекс. Титан дает желтое окрашивание, но значительно менее интенсивное, чем ниобий. Большинство других элементов не экстрагируется эфиром и не мешает определению. Влияние железа устраняется восстановлением его до двувалентного хлоридом олова. Мешают определению молибден, вольфрам и платина. Оксалаты, фториды, фосфаты, арсенаты и большие количества сульфатов препятствуют образованию желтого комплекса ниобия. Винная и лимонная кислоты не

влияют на интенсивность окраски ниобиевого комплекса, но замедляют образование его.

Механизм этой реакции был изучен И. П. Алмариним и Р. Л. Подвальной [2]. Ими разработан метод, позволяющий определять в смеси пентаоксиды от 0,1 до 10% Nb с точностью $\pm 5\%$ (относительных).

Позднейшие исследования показали, что эфирная экстракция может быть заменена введением в раствор ацетона [19]. При этом измерение интенсивности окраски производится в гомогенной водно-ацетонной среде, что в большинстве случаев, особенно при массовой работе, более удобно.

Основное преимущество роданидного метода заключается в том, что определению ниобия не мешают большие количества титана. Влияние титана может быть ослаблено до незначительной величины путем снижения концентрации роданида калия в растворе до 0,3 м., после чего определение ниобия возможно в присутствии 100-кратных количеств титана [28].

Исследование спектра поглощения роданидного комплекса ниобия показало, что максимум его находится при длине волны 385 $m\mu$ [19, 23]. Это дало возможность повысить специфичность реакции и привело к разработке быстрых и точных спектрофотометрических методов.

Усовершенствования, внесенные в данный метод в настоящее время, дают возможность определять любые содержания ниобия в материалах разнообразного состава [15, 19, 24, 28, 36].

Ход анализа роданидным методом описан на стр. 688 и 702.

2. ПИРОГАЛЛОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Для определения тантала широкое применение имеет только пирогалловый метод, впервые предложенный М. С. Платоновым и Н. Ф. Кривошлыковым [10].

Тантал образует с пирогаллолом в кислой оксалатной среде комплекс, окрашенный в желтый цвет. Ниобий дает желтое окрашивание с пирогаллолом только в щелочной или нейтральной среде, что позволяет определять тантал в присутствии ниобия и наоборот. Следует иметь в виду некоторое взаимное влияние данных элементов [20]: однако при малых содержаниях оно может не учитываться.

При колориметрировании в видимой части спектра реакция не специфична, вследствие чего необходимо предварительное отделение почти всех сопутствующих элементов.

Титан в тех же условиях дает более интенсивное желтое окрашивание; поэтому при определении тантала и ниобия пирогалловым методом основная задача состоит в предварительном отделении титана.

Определение тантала производится прибавлением пирогаллола к оксалатному раствору пентаоксидов тантала и ниобия, подкисленному серной кислотой.

Определение ниобия производится прибавлением пирогаллола к оксалатному раствору, содержащему сульфит натрия.¹

Чувствительность метода невелика; определение возможно в том случае, когда в колориметрируемой части раствора находится не менее 0,01 мг Ta_2O_5 или Nb_2O_5 (при визуальном колориметрировании).

Детальные исследования Дж. Диннина [18] показали, что чувствительность и специфичность пирогаллового метода определения тантала могут быть в значительной степени повышены, если проводить определение в солянокислом растворе (4 н. раствор по соляной кислоте) и производить измерение оптической плотности в ультрафиолетовой области спектра. В этих условиях максимум поглощения находится при длине волны 325 $m\mu$. При этом ниобий влияния не оказывает, а титан и большинство других элементов влияют в очень малой степени, вследствие чего определение тантала можно производить без предварительного отделения обычных компонентов горных пород.

А. Марчис [24] показал, что определение тантала можно производить в виннокислой среде; это дает возможность совместить определение тантала в виде пирогаллового комплекса и ниобия в виде роданидного комплекса. При определении тантала влияние ниобия устраняется введением оксалата аммония (стр. 687).

Чувствительность реакции ниобия и тантала с пирогаллолом в сильной степени зависит от концентрации пирогаллола в растворе и повышается с увеличением его содержания. Ввиду этого содержание пирогаллола в испытуемом и стандартном растворах всегда должно быть одинаковым и не ниже 2%.

Концентрация солей и pH среды влияют на интенсивность окраски растворов. Воспроизводимые результаты могут быть получены только при строгой дозировке всех реагентов; порядок добавления реагентов значения не имеет.

При колориметрическом определении ниобия пирогалловым методом повышение pH среды вызывает усиление окраски. При очень высоком pH окраска из желтой переходит в зеленую. Оптимальным значением является $pH = 7-8$.

Определение ниобия и тантала пирогалловым методом описано на стр. 693 и 701.

3. ПРОЧИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Тантал и ниобий могут быть определены спектрофотометрическим методом в виде их перекисных соединений в концентрированной серной кислоте [29]. Над-танталовая кислота дает характерный максимум поглощения при 285 $m\mu$, над-ниобиевая кислота — при 365 $m\mu$. Определение производится измерением оптической плотности при данных длинах волн; титан и другие элементы мешают определению.

¹ Сульфит натрия прибавляют с целью предупреждения окисления пирогаллола в щелочной среде.

Для определения ниобия предлагаются спектрофотометрические методы, основанные на следующих реакциях.

Ниобий с оксидно-ниобным и аммиачным раствором лимоннокислых солей образует желтый комплекс, экстрагирующийся хлороформом. Тантал окрашенного соединения в этих условиях не образует [22].

Ниобий образует с концентрированной соляной кислотой растворимый комплекс, имеющий характерный максимум поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Тантал не образует растворимого комплекса в этих условиях и 10-кратные количества его не мешают определению ниобия [21].

VII. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В РУДАХ

Наиболее быстрым и точным методом определения ниобия и тантала в рудах является абсорбциометрический метод, предложенный А. Марцисом [24]. Он позволяет определять любые содержания тантала и ниобия, начиная от 0,01 %. Для измерения оптической плотности может быть использован спектрофотометр или прибор более простой конструкции, снабженный ртутной лампой и светофильтрами.

Хроматографический метод [16] применим к рудам и минералам сложного состава с высоким содержанием титана, циркония и других элементов. Метод дорог, так как требует больших количеств метилэтилкетона (400 мл на 1 определение). Однако благодаря высокой специфичности он является наиболее надежным при анализе сложных руд и минералов и может быть использован в качестве контрольного метода при массовой работе.

Р. Мерсер и Р. Уэльс [25], а также И. Д. Борнеман и В. И. Частухина [11], исследовавшие данный метод, внесли в него существенные упрощения и уточнения, что напало отражение в ходе анализа, описываемом ниже.

Пирогаллово-таннинный метод может быть использован для массового определения ниобия и тантала. Он применим для руд сложного состава с высоким содержанием титана, а также с низким содержанием земельных кислот. Метод этот является более простым, чем спектрофотометрические или экстракционные методы; однако простота и малая трудоемкость операций обеспечивают высокую его продуктивность в условиях массового анализа. Метод не требует специальной аппаратуры и органических растворителей.

Быстрым и точным методом определения тантала в рудах является экстракционный метод, разработанный Ю. А. Черниковым, Р. С. Трамм и К. С. Певзнер [13]. Преимуществом его перед другими методами является быстрое и полное отделение тантала от титана и других элементов, мешающих колориметрическому определению тантала. Метод прост в выполнении и может быть рекомендован для анализа руд с высоким содержанием титана.

Экспрессный роданидный метод определения ниобия в рудах, разработанный Н. С. Полуэктовым, является модификацией классического метода И. П. Алимарина и Р. Л. Подвальной. Метод отличается высокой чувствительностью и позволяет определять ниобий в присутствии значительных количеств титана.

Для быстрого определения суммы ниобия и тантала в рудах с высоким содержанием титана удобны методы, основанные на гидролитическом выделении земельных кислот после восстановления титана до трехвалентного. Эти методы дают возможность наиболее просто и быстро отделять тантал и ниобий от титана.

В. А. Ошманом [9] разработан метод, по которому восстановление и гидролиз проводятся в солянокислой среде. Этот метод несколько упрощен и уточнен Т. А. Буровой,¹ А. И. Пономаревым [22], В. С. Быковой и др. В приводимое ниже описание метода включены изменения, введенные этими авторами.

1. АБСОРБИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА БЕЗ ОТДЕЛЕНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Метод основан на определении тантала по степени поглощения света пирогалловым комплексом при длине волны 350—365 $m\mu$ и ниобия по степени поглощения света роданидным комплексом при длине волны 405 $m\mu$.

Определение ниобия и тантала производят из аликвотных частей одного и того же раствора. Определению не мешают обычные компоненты горных пород, поэтому предварительное отделение сопутствующих элементов производят лишь при анализе руд сложного состава.

В условиях данного метода титан оказывает слабое влияние и легко учитывается введением небольшой поправки, что особенно выгодно отличает этот метод от других.

Ход анализа. Навеску богатой руды или концентрата (0,1 г) сплавляют с 12,5 г NaHSO_4 в кварцевом тигле при светлокрасном калении в течение 10 мин. Сплав растворяют в 125 мл нагретого до кипения 15% раствора винной кислоты (при нагревании и непрерывном перемешивании) до получения прозрачного раствора, переносят в мерную колбу и разбавляют водой до 250 мл (раствор I).

При низком содержании тантала и ниобия навеску увеличивают и предварительно обогащают обработкой смесью плавиковой и серной кислот и выделением земельных кислот таннином в солянокислом растворе (в зависимости от состава анализируемого вещества). Остаток после этого сплавляют с бисульфатом калия и растворяют в небольшом объеме винной кислоты. Реагенты берут с таким расчетом, чтобы конечный раствор содержал 5% NaHSO_4 и 7,5% винной кислоты.

Определение тантала. 20 мл раствора I помещают в колбу емкостью 100 мл, прибавляют 50 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 20 мл раствора пирогаллола, разбавляют до метки и оставляют на 30 мин. Абсорбцию света измеряют при длине волны 365 $m\mu$ на

¹ Сообщение Т. А. Буровой на совещании во ВСЕГЕИ в сентябре 1955 г.

абсорбциометре с ртутной лампой и фильтром Вуда или при 350 $m\mu$ на спектрофотометре (в последнем случае чувствительность несколько выше). Измерение производят в кювете толщиной 4 см. Холостая проба должна содержать 20 мл бисульфатно-виннокислого раствора и все остальные реагенты. В показания оптической плотности вносят поправку на титан и по калибровочному графику находят содержание тантала.

Для составления калибровочного графика одновременно определяют оптическую плотность растворов, содержащих 5, 10, 15 и 20 мл стандартного раствора тантала и другие вводимые для определения реагенты. Перед добавлением реагентов стандартные растворы доводят до объема 20 мл бисульфатно-виннокислым раствором. Четыре точки должны давать на графике прямую линию.

Определение ниобия. 10 мл раствора I переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. При содержании пятиокиси ниобия выше 0,5% берут меньшую аликвотную часть раствора I и доводят до 10 мл бисульфатно-виннокислым раствором. Затем добавляют 10 мл раствора $SnCl_2$, 20 мл ацетон-роданидного раствора, доводят до метки водой и измеряют абсорбцию света при длине волны 405 $m\mu$ в кювете толщиной 1 см. Холостая проба должна содержать 10 мл бисульфатно-виннокислого раствора и остальные реагенты.

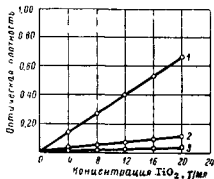


Рис. 2. График поправок на титан при определении тантала и ниобия:

1 — титан с перекисью водорода при длине волны 405 $m\mu$ и кювете толщиной 4 см; 2 — титан с пирогаллатом при длине волны 365 $m\mu$ и кювете толщиной 4 см (в условиях определения тантала); 3 — титан с роданидом и ацетоном при длине волны 405 $m\mu$ и кювете толщиной 1 см (в условиях определения ниобия)

Из суммарного значения абсорбции вычитают поправку на титан и по градуировочному графику находят содержание ниобия.

Определение титана (для внесения поправок). 20 мл раствора I переносят в колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 мл сиropобразной H_3PO_4 , 20 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 10 мл 6% раствора H_2O_2 . Далее охлаждают, доливают водой до метки, определяют абсорбцию света при длине волны 405 $m\mu$ в кювете толщиной 4 см и по калибровочной кривой находят содержание титана. Холостая проба должна содержать 20 мл бисульфатно-виннокислого раствора и те же реагенты.

Величины поправок на титан равны значениям абсорбции, вызываемой титаном в условиях определения тантала или ниобия. Эти значения находят по калибровочным кривым, выражающим зависимость величины абсорбции от концентрации титана.

Для составления графика поправок аликвотные части стандартного раствора титана по 4, 8, 12 и 16 мл доводят до 20 мл бисульфатно-виннокислым раствором и обрабатывают перекисью водорода в условиях определения титана, пирогаллолом в условиях определения ниобия. Растворы фотометрируют соответственно при длинах волн 405 $m\mu$, 365 $m\mu$ и 405 $m\mu$ и полученные значения наносят на график. По оси абсцисс откладывают взятые концентрации титана, по оси ординат — найденные величины абсорбции. Все три калибровочные кривые наносят на один поправочный график (рис. 2).

Для определения величины поправки прежде всего измеряют оптическую плотность испытуемого раствора, окрашенного перекисью водорода, и по калибровочной кривой 1 находят концентрацию титана. По калибровочным кривым 2 и 3 устанавливают значение оптической плотности, соответствующее найденной концентрации титана, и это значение вычитают из суммарной величины оптической плотности, определенной для тантала или ниобия.

Если не производилось отделение сопутствующих элементов, найденное количество титана соответствует общему содержанию его в анализируемой пробе.

2. АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА С ОТДЕЛЕНИЕМ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

При анализе материалов сложного состава предлагаются следующие варианты абсорбциометрического метода.

В а р и а н т 1 (присутствуют медь, ртуть, платина, олово, висмут и молибден). Навеску сплавляют с 5 г NaHSO_4 , растворяют при нагревании в 50 мл 20% раствора винной кислоты и разбавляют водой до 75 мл. Раствор нагревают до кипения и для полноты выделения молибдена прибавляют 2 мл раствора соли сурьмы.¹ Затем в закрытой колбе под слабым давлением насыщают раствор сероводородом. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и в фильтрате, после добавления винной кислоты, определяют тантал и ниобий, как указано выше.

В а р и а н т 2 (присутствуют ванадий, уран, никель, торий и др.). Указанные элементы отделяют по танниновому методу В. Шеллера.² Выделенный осадок прокалывают, сплавляют с бисульфатом натрия,

¹ 1 г SbBr_3 растворяют в 40 мл конц. HCl , разбавляют до 100 мл водой, прибавляют равный объем раствора KBrO_3 и удаляют бром кипячением.

² Отделение мешающих элементов при низком содержании тантала и ниобия удобнее производить по танниновому методу В. С. Быковой (стр. 694).

переводят в виннокислый раствор и определяют тантал и ниобий, как указано выше.

В а р и а н т 3. При определении содержания ниобия менее 0,1% или в присутствии больших количества тантала применяют эфирную экстракцию роданидного комплекса ниобия. При этом уран, хром, никель, торий и малые количества меди не мешают определению ниобия, так как не экстрагируются эфиром.

10 мл исследуемого раствора помещают в делительную воронку емкостью 100 мл. Добавляют 10 мл раствора SnCl_2 и 10 мл водного раствора KSCN или NH_4SCN . Воронку охлаждают под краном, добавляют 10—15 мл эфира и встряхивают в течение 1 мин. Водный слой отделяют и снова экстрагируют 15 мл эфира. Эфирные вытяжки сливают в колбу емкостью 50 мл, воронку ополаскивают эфиром, колбу доливают до метки эфиром и через 15 мин. определяют оптическую плотность. Окраска устойчива в течение 2 час. Кювету закрывают стеклянной пластинкой и измерение производят по возможности быстро. В качестве холостой пробы берут 10 мл бисульфатно-виннокислого раствора, обработанного теми же реактивами.

При очень высоком содержании тантала результаты определения ниобия могут получиться несколько заниженными вследствие гидролиза. Для большей точности тантал определяют первым и соответствующее количество его прибавляют к аликвотным частям стандартного раствора ниобия при составлении калибровочного графика.

В а р и а н т 4 (присутствует вольфрам). В условиях данного метода вольфрам дает окрашенное соединение и усиливает абсорбцию света нирагалловым комплексом тантала и роданидным комплексом ниобия. Правильные результаты могут быть получены введением поправки в значение абсорбции танталового и ниобиевого комплексов. Поправочный график строится так же, как и для титана (стр. 689). В испытуемом растворе определяют концентрацию вольфрама и по калибровочным кривым находят соответствующую величину абсорбции вольфрама в условиях определения тантала и ниобия. Эту величину вычитают из суммарной абсорбции.

Содержание вольфрама определяют по степени абсорбции света его роданидным комплексом при длине волны 436 $\text{m}\mu$, для чего 10 мл испытуемого раствора помещают в стакан емкостью 100 мл, прибавляют 10 мл раствора SnCl_2 и кипятят в течение 1 мин. Далее раствор переносят в колбу емкостью 50 мл, прибавляют водный раствор роданида калия или аммония, доводят до метки концентрированной соляной кислотой и определяют оптическую плотность при длине волны 436 $\text{m}\mu$. По калибровочной кривой находят концентрацию вольфрама.

Для составления графика поправок берут по 2, 4, 6 и 8 мл стандартного раствора вольфрама и колориметрируют в условиях определения вольфрама, тантала и ниобия.

Реактивы

1. *Стандартный раствор тантала* 0,0500 г. Ta_2O_5 и 0,1 г ZrO_2 сплавляют с 12,5 г $NaHSO_4$ в кварцевом тигле сначала при слабом нагревании, под конец при светлокрасном калении до начала появления твердых солей на поверхности сплава. Сплав растворяют в 125 мл нагретого до кипения 15% раствора винной кислоты при непрерывном перемешивании и нагревании в течение получаса. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, быстро охлаждают и разбавляют до метки водой. 1 мл раствора содержит 0,2 мг Ta_2O_5 .

2. *Стандартный раствор ниобия* 0,0250 г Nb_2O_5 сплавляют с 12,5 г $NaHSO_4$, и далее поступают так же, как при приготовлении раствора тантала. 1 мл раствора содержит 0,1 мг Nb_2O_5 .

3. *Стандартный раствор титана*. Готовят так же, как раствор тантала, исходя из навески 0,0500 г. TiO_2 . 1 мл раствора содержит 0,2 мг TiO_2 .

4. *Бисульфатно-виннокислый раствор* 12,5 г $NaHSO_4$ сплавляют, растворяют в 125 мл 15% раствора винной кислоты и разбавляют водой до 250 мл.

5. *Раствор оксалата аммония*. 15 г $(NH_4)_2C_2O_4$ растворяют в 150 мл воды, прибавляют при перемешивании 760 мл конц. HCl и разбавляют водой до 1 л.

6. *Раствор пирогаллола*. 50 г свежеевозогнанного пирогаллола растворяют в воде, содержащей 25 мл конц. HCl и 10 мл двухмолярного раствора $SnCl_2$, и разбавляют водой до 250 мл. Двумолярный раствор хлорида олова готовится растворением 113 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 250 мл конц. HCl .

7. *Раствор хлорида олова*. 50 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют при нагревании в 50 мл конц. HCl и разбавляют концентрированной соляной кислотой до 500 мл.

8. *Ацетоно-роданидный раствор*. 72,9 г $KSCN$ или 57,1 г NH_4SCN растворяют в смеси 250 мл ацетона и 250 мл воды. Раствор готовят непосредственно перед его применением.

9. *Водный раствор роданида* (для эфирно-экстракционного метода). 72,9 г $KSCN$ или 57,1 г NH_4SCN растворяют в 250 мл воды.

10. *Стандартный раствор вольфрама*. Готовят так же, как стандартные растворы ниобия и тантала, исходя из навески 0,1778 г Na_2WO_4 . 1 мл раствора содержит 0,5 мг WO_3 .

3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Определение ниобия и тантала производится пропусканием метилэтилкетона, содержащего плавиковую кислоту, через колонку, в верхней части которой помещается анализируемая смесь фторидов, адсорбированных на целлюлозе. Ниобий и тантал переходят в растворитель, а все другие элементы остаются на целлюлозе (за исключением небольших количеств вольфрама, который частично экстрагируется метилэтилкетонном).

В остатке после выпаривания метилэтилкетона определяют содержание ниобия и тантала колориметрическим или весовым методом.

Ход анализа. Навеску разлагают смесью плавиковой и серной кислот и, если нужно, доплавляют с пиросульфатом калия. Разложенную массу растворяют в 5% H_2SO_4 и осаждают ниобий и тантал, совместно с другими элементами, избытком аммиака. Гидроокиси отфильтровывают и промывают раствором, содержащим 5% NH_4NO_3 и 2% NH_4OH . Осадок прокалывают при 500—600°. Полученные окислы растворяют в смеси плавиковой и азотной кислот. Азотную кислоту удаляют повторным выпариванием с плавиковой кислотой почти досуха.

Тем временем готовят хроматографическую колонку. К фторидам при помощи резиновой иголки прибавляют 1,5 мл плавиковой кислоты и 4,5 мл воды. Смесь нагревают в закрытой чашке в течение 10 мин. на водяной бане, затем прибавляют 3 г NH_4F и нагревают еще 10 мин. Раствор охлаждают (он может быть непрозрачным), прибавляют к нему 5 г целлюлозного порошка и перемешивают до образования однородной массы, которая должна получиться почти сухой.

Содержимое чашки переносят небольшими порциями в хроматографическую колонку (рис. 1, стр. 681) и пропускают через колонку 400 мл растворителя (реактив 3). Первыми порциями ополаскивают чашку, затем вливают через резервуар оставшуюся часть растворителя и дают ему стекать со скоростью не более 12 мл/мин.

Фильтрат из колонки собирают в поллитровый стакан емкостью 500—600 мл, выпаривают до малого объема на водяной бане при температуре ниже точки кипения метилэтилкетона, переносят в небольшую платиновую чашку и выпаривают почти досуха. К остатку прибавляют несколько капель азотной кислоты, 5 мл конц. H_2SO_4 и нагревают до появления паров трехоксида серы. Остаток охлаждают, смывают в стакан, разбавляют водой до 250 мл, раствор нагревают до кипения, нейтрализуют аммиаком и прибавляют еще 10 мл конц. NH_4OH . Через 30 мин. осадок отфильтровывают, промывают горячим раствором, содержащим 5% NH_4NO_3 и 2% NH_4OH , прокалывают и взвешивают сумму земельных кислот. Для внесения поправки на вольфрам последний определяют колориметрическим методом.

Раздельное определение ниобия и тантала, выделенных совместно хроматографическим путем, производят весовыми или колориметрическими методами.

Обработка аммиаком после хроматографирования применяется с целью отделения тантала и ниобия от фосфат-иона, который при экстрагировании переходит в растворитель. При этом одновременно достигается отделение тех небольших количеств молибдена, ванадия и калия, которые могут остаться с ниобием и танталом после хроматографического выделения их.

При определении малых содержаний ниобия и тантала и при работе с большими навесками в пятиоксиде, выделенных по этому методу, могут остаться небольшие количества примесей, мешающих колориметрии. Ввиду этого рекомендуется перед хроматографическим отделением очень малых количеств ниобия и тантала от больших количеств сопутствующих элементов осаждать эти мелкие кислоты таннином в солянокислом растворе (стр. 694). Кроме того, рекомендуется при анализе материалов с высоким содержанием титана (порядка 50%) исходить из навесок не более 2 г.

Реактивы и аппаратура

1. *Хроматографическая колонка из политена с резервуаром.* Схема колонки изображена на рис. 1. Длина колонки 32 см, диаметр 1,5 см. Высота резервуара 12 см, диаметр 6 см.

2. *Целлюлоза.* Приготовление целлюлозы описано на стр. 682.

3. *Растворитель.* Смесь 5 л продажного метилэтилкетона с 15 г KMnO_4 , 25 г NaHCO_3 и 750 мл воды нагревают на водяной бане в течение 2 час. Органический слой сливают и сушат над безводным сульфатом натрия в течение трех дней; после этого отгоняют фракцию, кипящую при 78—81°. К полученному чистому метилэтилкетону прибавляют 40% раствор HF из расчета 15 мл на каждые 85 мл метилэтилкетона.

4. *Подготовка хроматографической колонки.* В платиновую или полиetenовую чашку наливают 50 мл растворителя, добавляют 5—6 г целлюлозного порошка, размешивают в однородную массу и переносят в хроматографическую трубку, в которую предварительно приливают 5—7 мл растворителя. Целлюлозу перекосят небольшими порциями при перемешивании и слабым придавливанием полиetenовой палочкой с тем, чтобы получился столб высотой 15—17 см с равномерной плотностью.

4. ПИРОГАЛЛОВО-ТАННИНОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Метод основан на отделении ниобия и тантала от всех сопутствующих элементов осаждением таннином в солянокислом растворе и последующем колориметрическом определении с помощью пирогаллола. Ниобий и тантал определяют из аликвотных частей одного и того же раствора. Разложение руды производят сплавлением с едким натром или с содой. В присутствии касситерита при сплавлении со щелочью добавляют металлический цинк или же производят разложение сплавлением с бифторидом калия.

Полнота выделения микроколичеств ниобия и тантала обеспечивается достаточно длительным кипячением раствора в присутствии бумажной массы в качестве адсорбента. С той же целью используется желатина, которая в сочетании с таннином способствует быстрой коагуляции осадка. Кремневая кислота, присутствующая в пробе, также способствует полноте выделения ниобия и тантала.

Полное отделение ниобия и тантала от титана и других элементов, мешающих колориметрическому определению, достигается обработкой таннинового осадка достаточно большими количествами соляной кислоты. Выделенный танниновый осадок земельных кислот практически не растворяется в соляной кислоте. Танниновый комплекс титана достаточно хорошо растворим в солянокислом растворе при нагревании, но при остывании раствора и низкой кислотности (~10%) начинает выпадать в осадок. Прибавление кислоты к горячему раствору после осаждения ниобия и тантала удерживает титан в растворе.

Ниже приводится описание трех вариантов хода анализа пирогаллово-танниновым методом:

1) определение малых содержаний ниобия и тантала в рудах;

- 2) определение больших содержаний ниобия и тантала в рудах;
- 3) определение ниобия и тантала в рудах, содержащих касситерит.

Определение малых содержаний ниобия и тантала в рудах

Ход анализа. Навеску руды 1 г сплавляют в никелевом (или серебряном) тигле с 5—6 г NaOH или в платиновом тигле с содой. Остывший сплав заливают водой и нагревают на плитке до растворения. Содержимое тигля переносят в стакан емкостью 500—600 мл и ополаскивают тигель 20—30 мл воды. Если на стенках тигля остаются нерастворенные частицы, их отмывают небольшим количеством разбавленной соляной кислоты (1 : 9), а затем водой. В случае высокого содержания титана при перенесении сплава в стакан не следует употреблять больших количеств воды, чтобы при последующем нагревании раствора обеспечить достаточно высокую концентрацию кислоты.

К раствору прибавляют 50—60 мл конц. HCl и нагревают его до просветления и растворения темных частиц, после чего разбавляют водой примерно до 200 мл, прибавляют 100 мл 3% водного раствора танина и бумажную массу. Стакан покрывают часовым стеклом и кипятят раствор около часа. К горячему раствору прибавляют 100—150 мл HCl (1 : 1), охлаждают до комнатной температуры и постепенно прибавляют (при помешивании) 40—50 мл 2% раствора желатины.¹ Через 3—4 часа (или на следующий день) раствор фильтруют. Перед фильтрованием его энергично перемешивают.

Осадок промывают 2% раствором HCl и прокалывают в фарфоровом или платиновом тигле. Полученные окислы содержат земельные кислоты и кремнезем, а также небольшие количества титана.

Для отделения примесей прокаленный остаток окислов переносят в платиновый тигель, прибавляют 1—2 мл H_2SO_4 (1 : 1), 2—3 мл HF и нагревают до растворения (если нужно, добавляют еще немного плавиковой кислоты). Затем раствор выпаривают до объема 2—3 капель; при больших количествах земельных кислот выпаривают до начала выделения солей. Если этот момент был пропущен и остаток выпарился досуха, его снова обрабатывают плавиковой и серной кислотами с последующим выпариванием раствора до минимального объема. К остатку в тигле приливают 5—6 мл HCl (1 : 1) и нагревают на плитке в течение 15—20 мин.

Содержимое тигля переводят в стакан емкостью 200—300 мл; тигель ополаскивают 15—20 мл воды, стенки его протирают кусочком фильтровальной бумаги с помощью стеклянной палочки с каучуковым наконечником и еще раз ополаскивают тигель небольшим количеством воды. Прибавляют 100—150 мл солянокис-

¹ Прибавление желатины к теплomu раствору не сказывается на полном выделении ниобия и тантала, но замедляет последующее фильтрование.

лого раствора таннина и бумажную массу, покрывают стакан часовым стеклом и кипятят раствор около часа; после этого к горячему раствору прибавляют 50—70 мл HCl (1:4) и оставляют на 1—2 часа или на ночь. Раствор фильтруют, осадок промывают 2—3% раствором HCl и прокаливают. При высоком содержании титана операцию отделения примесей повторяют, начиная с обработки окислов смесью плавиковой и серной кислот, после чего в них остаются незначительные количества титана. Так, при содержании в руде 0,1% Nb и Ta и 10% Ti последнего остается в выделенных пятиокисях менее 0,1 мг. Осадок тантала и ниобия прокаливают в кварцевом или фарфоровом тигле (присутствие платины мешает колориметрированию).

Для колориметрического определения тантала и ниобия их пятиокиси переводят в шавелевокислый раствор. Для этого к прокаленному осадку осторожно (осадок рыхлый и может распыляться) прибавляют 0,5—0,6 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, нагревают на плитке до обезвоживания пиросульфата калия и затем сплавляют в муфеле или на горелке при 700—800° в течение 10—15 мин. Если в смеси окислов преобладает тантал, требуется несколько более длительное нагревание. Сплав смачивают 2—3 каплями конц. H_2SO_4 и нагревают на плитке до прекращения выделения паров серной кислоты. После этого прибавляют 1 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 10—15 мл воды и нагревают в течение 20—30 мин. до растворения сплава. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 25 мл (или в небольшой стакан), разбавляют водой до 25 мл и определяют тантал и ниобий методом колориметрического титрования. Колориметрируют в пробирках диаметром 1,2—1,5 см и высотой 15—20 см с плоским дном и прилифованными пробками.

Для устранения влияния титана его определяют из аликвотной части раствора реакцией с перекисью водорода и найденное количество вводят в стандартные растворы при колориметрировании тантала и ниобия.

Для определения титана 5 мл испытуемого раствора помещают в колориметрическую пробирку. В другую такую же пробирку приливают около 5 мл раствора для разбавления. В обе пробирки вводят по 1 мл H_2SO_4 (1:1) и по 1 мл 3% раствора H_2O_2 ; закрыв пробирки пробками, растворы перемешивают. Во вторую пробирку приливают из микробюретки стандартный раствор титана до уравнивания окрасок в обеих пробирках. По объему стандартного раствора, израсходованного на титрование, устанавливают содержание титана в испытуемом растворе и это количество прибавляют к стандартному раствору при определении ниобия и тантала.

Для определения тантала 5 мл испытуемого раствора помещают в колориметрическую пробирку. В другую такую же пробирку приливают несколько менее 5 мл раствора для разбавления и соответствующее количество стандартного раствора титана. В обе

пробирки вводят по 1 мл H_2SO_4 (1 : 10) и по 3 мл раствора пирогаллола; закрыв пробирки пробками, растворы перемешивают. Во вторую пробирку приливают небольшими порциями из микробюретки стандартный раствор тантала до уравнивания окрасок в обеих пробирках. После прибавления каждой порции раствор перемешивают. Объемы уравнивают раствором для разбавления. По объему стандартного раствора, израсходованного на титрование, вычисляют содержание тантала.

Интенсивности окрасок сравнивают на фоне молочного стекла или белого листа бумаги, просматривая растворы сверху или сбоку (в зависимости от концентрации тантала).

Если в колориметрируемой части раствора окажется более 0,1—0,2 мг Та, берут меньшую аликвотную часть раствора, доводят ее до 5 мл раствором для разбавления и далее поступают так, как указано выше. При очень низком содержании тантала колориметрируют из большей порции раствора и соответственно увеличивают количество прибавляемых реагентов.

Колориметрирование тантала и ниобия можно производить с помощью фотоколориметра с синим светофильтром. Строят график поправок на титан, полученных в условиях определения Nb и Та.

Для определения ниобия 5 мл испытуемого раствора помещают в колориметрическую пробирку. При большом содержании ниобия берут меньшую аликвотную часть и доводят до 5 мл раствором для разбавления. В другую такую же пробирку приливают несколько менее 5 мл раствора для разбавления и прибавляют соответствующее количество стандартного раствора титана. В обе пробирки вводят по 2 мл раствора пирогаллола и по 5 мл насыщенного раствора Na_2SO_3 ; закрыв пробирки пробками, растворы перемешивают. Во вторую пробирку приливают небольшими порциями из микробюретки стандартный раствор ниобия до уравнивания окрасок в обеих пробирках. После прибавления каждой порции раствор хорошо перемешивают. Объемы уравнивают раствором для разбавления. По объему стандартного раствора, израсходованного на титрование, вычисляют содержание ниобия.

Примечание. Вольфрам, как ниобий и тантал, образует с таннином соединение, не растворимое в соляной кислоте.

В условиях колориметрического определения тантала и ниобия с пирогаллолом вольфрам также дает желтое окрашивание, но значительно менее интенсивное.

С целью устранения влияния вольфрама следует вводить соответствующее количество его в стандартный раствор тантала и ниобия, как это делается при колориметрировании в присутствии титана. Определение содержания вольфрама в испытуемом растворе производят обычным колориметрическим методом (стр. 819). Для этого может быть использована аликвотная часть раствора после определения в ней титана (стр. 695). Этот раствор помещают в платиновый тигель, выпаривают досуха, остаток слабо прокалывают, сплавляют с содой и в водной вытяжке определяют вольфрам.

Реактивы

1. *Стандартный раствор тантала и ниобия.* 25 мг Ta_2O_5 и 25 мг Nb_2O_5 сплавляют в кварцевом закрытом тигле с 5 г $K_2S_2O_7$ при 700—800°. Сплав охлаждают, смачивают несколькими каплями концентрированной серной кислоты и нагревают на плитке до прекращения выделения паров. После охлаждения сплав вместе с тиглем помещают в стакан, содержащий 200 мл нагретого до кипения 4% раствора $(NH_4)_2C_2O_4$, и непрерывно перемешивают стеклянной палочкой в течение 30—40 мин. при 80—90°. Далее раствор переводят в мерную колбу емкостью 250 мл. Стакан и тигель ополаскивают 50 мл 4% раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ и разбавляют раствор водой до 250 мл. 1 мл раствора содержит 0,1 мг Ta_2O_5 и 0,1 мг Nb_2O_5 .

Раствор может храниться в течение 2—3 недель.

Стандартный раствор титана, содержащий 0,05 мг TiO_2 в 1 мл, готовится тем же методом, но при растворении сплава в оксалате аммония не требуется непрерывное перемешивание.

2. *Таннин* — 2% водный раствор.

3. *Таннин* — солянокислый раствор. Готовится сливанием равных объемов 2% водного таннина и соляной кислоты (1:4).¹

4. *Оксалат аммония* — 4% раствор.

5. *Раствор для разбавления.* В 100 мл воды растворяют 4 г $(NH_4)_2C_2O_4$ и 2,5 г $K_2S_2O_7$.

6. *Пирогаллол* — 10% водный раствор. Свежеприготовленный раствор должен быть почти бесцветным. Если препарат загрязнен, его возгоняют в фарфоровом стакане, накрытом круглодонной колбой с холодной водой.

7. *Сульфит натрия* — свежеприготовленный насыщенный водный раствор.

8. *Желатина* — свежеприготовленный 2% раствор. Отвешенное количество желатины заливают половинным количеством холодной воды (50 мл на 2 г желатины) и оставляют на 1—2 часа, после чего прибавляют остальную часть воды, нагревают почти до кипения.

9. *Бумажная масса.* Фильтровальную бумагу разрывают на узкие полоски и разбалтывают с водой до образования однородной массы.

Определение больших содержаний ниобия и тантала в рудах

При высоком содержании земельных кислот следует сначала определить их сумму весовым методом, а затем элемент, находящийся в меньшем количестве, определить колориметрическим способом и по разности установить содержание другого элемента. Можно также оба элемента определить весовым методом после разделения их.

Ход анализа. Навеску (не более 0,5 г) разлагают смесью плавиковой и серной кислот, выпаривают до появления паров серной кислоты, разбавляют водой и снова выпаривают до появления паров, а затем досуха. Остаток сплавляют с 2—3 г $K_2S_2O_7$. Сплав смачивают несколькими каплями серной кислоты и нагревают на плитке до прекращения выделения ее паров. Остывший сплав заливают 40—50 мл HCl (1:4), прибавляют 3—4 мл пергидроля и на некоторое время оставляют при периодическом перемешивании. После того как сплав отстанет от дна чашки, содержимое ее переносят в стакан, чашку ополаскивают 40—50 мл HCl (1:4), добавляют

¹ Таннин, выпускаемый Шосткинским заводом, следует применять в половинном количестве; в противном случае с танталом и ниобием в значительной степени соосаждается титан.

еще 2—3 мл пергидроля и оставляют до полного растворения сплава. Для ускорения растворения слегка подогревают раствор при непрерывном перемешивании. Нерастворимый остаток (кварц, касситерит, циркон и др.) отфильтровывают и промывают водой; после прокаливания и сплавления со щелочью его можно проверить на содержание тантала и ниобия по первому варианту хода анализа.

Раствор, содержащий все количество тантала и ниобия, нагревают в стакане, покрытом часовым стеклом, до ослабления окраски перекисного соединения титана. При этом может выпасть осадок земельных кислот. Далее раствор разбавляют водой примерно до 200 мл; для окончательного разложения перекиси водорода прибавляют около 1 г Na_2SO_3 , 100 мл 2% водного раствора таннина, бумажную массу и кипятят около 30 мин. (более длительное кипячение не вредит). К горячему раствору прибавляют 50 мл HCl (1:1) и оставляют на 2—3 часа (можно на ночь). Осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором HCl , смывают его обратно в стакан, прибавляют 20—30 мл водного раствора таннина, 40—50 мл конц. HCl , разбавляют водой примерно до 200 мл и кипятят около 30 мин.

После остывания раствора осадок отфильтровывают через тот же фильтр, промывают 2% раствором HCl и прокаливают в небольшой платиновой чашке. К прокаленному остатку прибавляют 4—5 мл H_2SO_4 (1:1), 2—3 мл HF и нагревают до полного растворения окислов; если нужно, добавляют еще плавиковой кислоты. После растворения удаляют всю плавиковую и большую часть серной кислот, с тем чтобы образовались влажные соли и свободной серной кислоты осталось менее 1 мл. Если этот момент был пропущен и серная кислота выпарилась досуха, остаток снова переносят в раствор обработкой смесью плавиковой и серной кислот с последующим доведением до состояния влажных солей.

К остатку приливают 20—30 мл HCl (1:1), нагревают в течение 15—20 мин и переносят содержимое чашки в стакан. Стенки чашки обмывают водой с помощью кусочка фильтра, приливают 200—300 мл солянокислого раствора таннина, прибавляют бумажную массу и кипятят раствор в течение 30—40 мин. К горячему раствору прибавляют 50 мл HCl (1:1) и после остывания (можно через несколько часов) отфильтровывают осадок; осадок промывают 2% раствором HCl , прокаливают и взвешивают сумму пятиокисей тантала и ниобия. При большом содержании титана и циркония небольшие количества их могут остаться вместе с танталом и ниобием. Окончательная очистка земельные кислот достигается фторидтантинным методом (стр. 670).

Взвешенный осадок суммы пятиокисей ниобия и тантала сплавляют с 2—3 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и переводят либо в оксалатный раствор для определения тантала или ниобия пирогалловым методом, либо в виннокислый раствор для определения ниобия роданидным ме-

тодом. Элемент, содержащийся в большем количестве, определяют по разности.

Необходимо помнить о возможной примеси титана, которую следует учитывать при весовом и колориметрическом определениях ниобия и тантала.

Определение ниобия и тантала в рудах, содержащих касситерит

В некоторых рудах тантал и ниобий входят в состав касситерита. При анализе этих руд особое внимание должно уделяться полноте разложения касситерита.

Вполне удовлетворительные результаты дает сплавление со щелочью в присутствии металлического цинка или натрия (стр. 546). В остальном анализ выполняется так, как указано на стр. 694.

Олово в солянокислом растворе осаждается таннином и до конца следует за танталом и ниобием. Вследствие этого оксалатный раствор, полученный в конечной стадии анализа (стр. 695), бывает мутным. Однако при непродолжительном отстаивании оловянная кислота осаждается, раствор становится прозрачным и пригодным для колориметрирования. При весовом определении тантала и ниобия олово следует отделить осаждением сероводородом из виннокислого раствора (стр. 659).

Надежные результаты определения тантала и ниобия в касситеритовых рудах могут быть получены также при разложении навески бифторидом калия. Для этого навеску руды сплавляют с 5—6-кратным количеством бифторида калия в платиновом закрытом тигле (вначале при слабом нагревании, затем при красном калении). Если сплав не становится прозрачным, его смачивают 2—3 каплями плавиковой кислоты, подсушивают на плитке и снова сплавляют до получения прозрачной массы и исчезновения темных частиц. Далее сплав растворяют в разбавленной серной кислоте и удаляют фтор-ион выпариванием раствора до появления густых паров серной кислоты. Остаток растворяют в воде и осаждают тантал и ниобий вместе с другими элементами аммиаком, прибавляемым в избытке (из расчета 5 мл конц. NH_4OH на 100 мл раствора).

Осадок гидроокисей отфильтровывают, тщательно промывают 2% раствором NH_4Cl и смывают в стакан. К раствору прибавляют 150—200 мл солянокислого раствора таннина, 1 г H_2BO_3 и бумажную массу, покрывают стакан часовым стеклом и кипятят около часа. Через 2—3 часа (можно через ночь) осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают. В дальнейшем определение ведут по первому варианту хода анализа, начиная с обработки выделенных оксидов смесью плавиковой и серной кислот (стр. 694).

5. ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАНТАЛА

Метод основан на извлечении тантала циклогексаноном из раствора, содержащего плавиковую и серную кислоты и сульфат аммония, причем титан и все другие компоненты руды остаются в водном слое. Тантал из органического слоя реэкстрагируется раствором оксалата аммония, содержащим борную кислоту, и затем определяется колориметрическим методом с пирогаллолом. Разделение производится в обычной стеклянной делительной воронке.

Ход анализа. Навеску 1—2 г помещают в платиновую чашку, смачивают 2 мл воды, добавляют 15—20 мл HF и 10 мл H_2SO_4 (1:1), выпаривают до появления густых паров серной кислоты, охлаждают, добавляют 3 мл воды и вновь выпаривают почти до суха. Полученный остаток сплавляют в чашке с 3 г $K_2S_2O_7$ сначала на плитке, а затем в муфеле (постепенно повышая температуру до 800°) до получения прозрачного сплава. Далее сплав охлаждают, добавляют несколько капель концентрированной серной кислоты, нагревают на плитке и при нагревании растворяют (не доводя до кипения) в 25 мл 1,2 м. раствора HF в 2 м. растворе H_2SO_4 .

По охлаждении раствор вместе с нерастворимым остатком переводят в стеклянную делительную воронку емкостью 50 мл, добавляют 8 мл циклогексанола, 2 г $(NH_4)_2SO_4$ и энергично встряхивают смесь в течение 1 мин. После расслаивания нижний слой спускают в другую делительную воронку, где снова встряхивают с 8 мл циклогексанола. Экстракцию повторяют трижды, применяя каждый раз по 8 мл циклогексанола. После третьей экстракции водный слой отбрасывают, а органические слои от трех экстракций соединяют.

Соединенный циклогексановый раствор трижды обрабатывают 0,1 н. раствором HF порциями по 4—5 мл, применяя каждый раз энергичное встряхивание в течение 1 мин. Для ускорения расслаивания водного и органического слоев добавляют 0,3 г $(NH_4)_2SO_4$. Промывные воды собирают в делительную воронку, прибавляют 3—5 мл циклогексанола и встряхивают в течение 1 мин. для извлечения тантала; органический слой присоединяют к основному циклогексановому раствору, а промывные воды отбрасывают.

В делительную воронку с промытым циклогексановым раствором добавляют 7 мл 4% раствора $(NH_4)_2C_2O_4$, содержащего борную кислоту (4 г на 100 мл раствора); смесь энергично встряхивают в течение 1 мин., а затем добавляют 6—8 мл эфира для лучшего расслаивания. После расслаивания нижний слой спускают в мерную колбу емкостью 25 мл. Всего производят три реэкстракции, применяя каждый раз по 7 мл 4% раствора $(NH_4)_2C_2O_4$, содержащего борную кислоту. По окончании реэкстракции раствор в колбе доводят до метки тем же раствором оксалата аммония.

В испытуемом растворе предварительно проверяют содержание титана реакцией с перекисью водорода. Для этого 5 мл испытуемого раствора помещают в цилиндр для колориметрирования, добавляют 1 мл H_2SO_4 (1:1) и перемешивают. В другой цилиндр вводят 4—4,5 мл 4% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 1 мл H_2SO_4 (1:1), 1 мл 3% раствора H_2O_2 и титруют из микробюретки стандартным раствором титана, содержащим 0,01 мг TiO_2 в 1 мл, до уравнивания окрасок. После этого в испытуемый раствор добавляют 1 мл 3% раствора H_2O_2 (пергидроль добавлять нельзя, так как при этом раствор мутнеет) и вновь титруют стандартным раствором титана до уравнивания окрасок. По объему раствора, пошедшего на второе титрование, судят о содержании титана в испытуемом растворе. Разбавление растворов и уравнивание объемов производят добавлением 4% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Если в аликвотной части анализируемого раствора содержание титана превышает 0,02 мг (считая на двуокись), необходимо произвести дополнительную очистку от титана. Если содержание титана не превышает 0,02 мг (считая на двуокись), соответствующее количество его должно быть введено в стандартный раствор тантала.

Колориметрическое определение тантала с помощью пирогаллола может быть выполнено как методом фотоколориметрирования, так и методом колориметрического титрования.

В последнем случае 5—10 мл раствора¹ помещают в стакан емкостью 25—50 мл, добавляют 1—2 капли конц. H_2SO_4 и выпаривают до появления паров серной кислоты, прибавляя по каплям пергидроль до обесцвечивания (при этом раствор выпаривается почти досуха). Затем добавляют 10 мл 4% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и нагревают раствор до кипения.

По охлаждении раствор переводят в цилиндр для колориметрирования, добавляют 1 мл H_2SO_4 (1:9), 1 мл 30% раствора пирогаллола² и перемешивают. В другой цилиндр вводят 9—9,5 мл 4% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 1 мл H_2SO_4 (1:9), 1 мл 30% раствора пирогаллола, перемешивают и титруют из микробюретки стандартным раствором тантала, содержащим 0,1 мг Ta_2O_5 в 1 мл до уравнивания окрасок. Разбавление растворов и уравнивание объемов производят добавлением 4% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. По объему стандартного раствора тантала, израсходованного на титрование, вычисляют его содержание в анализируемой пробе.

Примечание. Пробки и краны делительных воронок должны смазываться вазелином после каждой экстракции для предохранения от действия плавиковой кислоты.

¹ Оптимальное содержание пятиокиси тантала в колориметрируемом объеме раствора лежит в пределах 0,3—0,7 мг.

² Рекомендуемая концентрация пирогаллола обеспечивает развитие максимальной интенсивности окраски раствора.

6. ЭКСПРЕССНЫЙ РОДАНИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ

Метод основан на измерении интенсивности окраски эфирного слоя, в который переходит комплексное соединение ниобия с роданид-ионом. Влияние титана устраняется путем понижения концентрации роданистоводородной кислоты до 3% вместо обычно применяемых 7—10%.

При содержании ниобия 0,01% и выше его можно определять без предварительного отделения сопутствующих элементов. Точное определение более низких содержаний, а также анализ в присутствии очень больших количеств титана производится после отделения основной массы сопутствующих элементов простейшими методами.

Ход анализа. Навеску 0,2—0,5 г в платиновом тигле смачивают 0,5 мл воды, прибавляют 5 мл HF, 0,5 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Далее прибавляют 2 капли HNO_3 (1:1), выпаривают досуха и прокалывают в течение 2—3 мин. в муфеле. Остаток сплавляют с 2—3 г $K_2S_2O_7$ до получения прозрачного сплава. Сплав растворяют в 10 мл 15% винной кислоты при слабом нагревании, раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Если раствор непрозрачен, ему дают отстояться в течение ночи или фильтруют через сухой фильтр, отбрасывая первую порцию раствора.

Две аликвотные части раствора (1—4 мл) помещают в колориметрические пробирки с притертыми пробками. В одной из них проверяют содержание титана. Для этого к анализируемому раствору приливают 1 мл H_2SO_4 (1:9), 1 мл 3% раствора H_2O_2 и сравнивают окраску с раствором, содержащим предельно допустимое количество титана (0,5 мг TiO_2 в аликвотной части) и те же количества винной кислоты, серной кислоты и перекиси водорода, которые находятся в колориметрируемом объеме испытуемого раствора.

Если содержание титана во взятой части раствора не превышает 0,5 мг, в ней определяют ниобий. Для этого во второй пробирке испытуемый раствор разбавляют водой до 4 мл, прибавляют 3 мл 20% раствора KSCN, 3 мл 15% раствора $SnCl_2$ и 6 мл HCl (1:1). После добавления каждого реактива пробирку осторожно встряхивают. Затем приливают 5 мл этилового эфира и взбалтывают в течение 30 сек. Окрашенный эфирный слой сравнивают со шкалой стандартных растворов, пользуясь ртутной лампой, экранированной молочным стеклом.

Для приготовления шкалы в серию пробирок вводят 0; 0,03; 0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 0,30; 0,35; 0,40 мл стандартного раствора ниобия. Доливают водой до 4 мл и прибавляют реактивы в тех же количествах и в той же последовательности, как к испытуемому раствору.

При малом содержании ниобия и высоком — титана порошку разлагают и выделяют ниобий таннином и желатиной по стр. 694. Прокаленный осадок обрабатывают $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$, выпаривают на досуха, остаток нагревают с 0,5 мл H_2SO_4 и 0,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Исклучение сплавления с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ устраняет возможность попадания платины в раствор.

Реактивы

1. Винная кислота — 15% водный раствор.
2. Роданид калия — 20% водный раствор.
3. Хлорид олова — 15% раствор. 15 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 38 мл конц. HCl и доводят водой до 100 мл.
4. Стандартный раствор ниобия. 0,0125 г Nb_2O_5 сплавляют с пиросульфатом калия; сплав выщелачивают 50 мл 15% раствора винной кислоты, содержащего 1—2 капли раствора H_2O_2 . Объем раствора доводят водой до 250 мл. 1 мл раствора содержит 0,05 мг Nb_2O_5 .
5. Стандартный раствор титана. 0,5 г TiO_2 сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в 50 мл 15% раствора винной кислоты. Объем раствора доводят водой до 500 мл. 1 мл раствора содержит 1 мг TiO_2 .

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ТАНТАЛА И НИОБИЯ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ГИДРОЛИЗА

Навеску руды 0,2—2 г разлагают в платиновой чашке смесью плавиковой и серной кислот и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Стенки чашки обмывают водой и снова выпаривают почти досуха. Остаток растворяют при непрерывном перемешивании в 50 мл HCl (1:3), содержащей 3 мл пергидроля, сначала на холоду, затем при слабом нагревании.

Нерастворимый остаток отфильтровывают через маленький фильтр, промывают 10 мл воды, озоляют его в той же чашке и сплавляют с минимальным количеством пиросульфата калия. Сплав растворяют в 10 мл HCl (1:3), содержащей 0,5 мл пергидроля, и присоединяют раствор к основному.

Прозрачный раствор пропускают через кадмиевый редуктор (стр. 751) со скоростью 15 мл/мин, собирая раствор под током углекислого газа в коническую колбу. Редуктор промывают дистиллированной водой, слабо подкисленной соляной кислотой.¹ Фиолетовый раствор трехвалентного титана в присутствии восстановленного ниобия приобретает зеленоватый оттенок, что служит признаком полноты восстановления титана.

Раствор после восстановления разбавляют горячей водой до 500 мл, прибавляют бумажную массу, быстро нагревают до кипения и кипятят в течение 20 мин. После кипячения раствор сейчас же фильтруют (лучше через воронку Бюхнера при слабом отсасывании). Осадок промывают горячей соляной кислотой (4:100), прокалывают и взвешивают сумму пятиокисей тантала и ниобия.

При малом содержании земельных кислот гидролиз следует вести из меньшего объема. В этом случае в растворе после вос-

¹ Восстановление можно производить амальгамой цинка в аппарате Солей (стр. 749) или в делительной воронке, предварительно наполненной углекислым газом.

становления нейтрализуют часть кислоты прибавлением (небольшими порциями) 4—5 г Na_2CO_3 . После этого раствор разбавляют горячей водой до 200—250 мл, с тем чтобы содержание кислоты в нем было не более 3%, и далее поступают так, как указано выше.

Прокаленные окислы тантала и ниобия содержат обычно примеси титана и циркония. Для внесения поправки на содержание этих элементов взвешенные пятиокиси сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в 20% растворе H_2SO_4 , содержащем 10—15% пергидроля, в растворе определяют титан колориметрическим методом, а цирконий — фосфатным весовым методом; найденные количества титана и циркония вычитают из веса пятиокисей.

При малых содержаниях ниобия и тантала более точные результаты могут быть получены дополнительной обработкой прокаленного осадка земельной кислот смесью плавиковой и серной кислот с последующим выделением тантала и ниобия таннином в солянокислом растворе (стр. 694).

Большие количества циркония препятствуют полноте выделения тантала и ниобия. В этом случае рекомендуется проводить гидролиз в присутствии таннина, для чего к раствору после восстановления прибавляют 50 мл 2% водного раствора таннина, разбавляют водой до 250 мл, добавляют бумажную массу и кипятят в течение 20 мин. После этого раствор быстро фильтруют через воронку Бюхнера (в присутствии таннина титан быстрее окисляется), осадок промывают соляной кислотой (4:100), прокаливают, взвешивают и определяют в нем примеси титана и циркония.

VIII. СХЕМЫ ПОЛНОГО АНАЛИЗА ТАНТАЛОНИОБИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Как уже упоминалось выше, химический состав минералов, содержащих ниобий и тантал, чрезвычайно разнообразен. В зависимости от сочетания элементов приходится выбирать тот или иной ход анализа. Ниже мы приводим несколько основных схем анализа для минералов различного состава.

Тартратная схема, предложенная В. Шеллером [37] и несколько видоизмененная нами, рекомендуется для анализа колумбита, танталита и других минералов с высоким содержанием земельной кислот и небольшим содержанием редкоземельных элементов, титана и циркония.

Фторидная схема наиболее надежна для анализа танталониобатов и титаниониобатов редкоземельных элементов.

При анализе титаниониобатов редкоземельных элементов с невысоким содержанием тантала мы считаем полезным рекомендовать оксалатную схему как более простую. По этой схеме весь анализ может быть выполнен из одной навески. Применение оксалатной

схемы менее удобно при высоком содержании тантала, так как некоторые количества его захватываются осадком оксалатов редкоземельных элементов.

При анализе титанатов и титаносиликатов, в которых земельные кислоты, цирконий и редкоземельные элементы играют подчиненную роль, целесообразно применять схему анализа, описанную в разделе «Титан». По этой схеме разделению плавиковой кислотой предшествует обработка раствора аммиаком.

1. ТАРТРАТНАЯ СХЕМА

Остаток после разложения минерала растворяют в винной кислоте и отделяют кремнезем. Ниобий и тантал выделяют виннокислым гидролизом, железо и марганец — сульфидом аммония в виннокислом растворе; титан, цирконий и остатки земельных кислот осаждают купферомом.

Ход анализа. Навеску минерала 0,2—0,3 г разлагают смесью сульфата аммония и серной кислоты или сплавлением с бисульфатом калия. Предпочтительнее первый метод разложения, так как при этом в анализ не вводятся щелочные металлы (стр. 652).

Разложенную массу растворяют в 40—50 мл 15% раствора винной кислоты. Нерастворимый остаток может содержать кремневую кислоту, касситерит, циркон, сульфат свинца и др.; его отфильтровывают и анализируют обычными методами. Отделение и определение кремневой кислоты см. стр. 658.

В фильтрате после отделения кремневой кислоты выделяют металлы сероводородной группы (стр. 658). В колумбитах и танталитах из металлов сероводородной группы обычно присутствует только олово, изредка небольшие количества меди и сурьмы. Ввиду этого обработку раствора сероводородом для выделения части олова, перешедшего при разложении в раствор, можно производить, не отфильтровывая осадка кремневой кислоты (стр. 660).

В фильтрате после выделения тяжелых металлов осаждают основную часть земельных кислот виннокислым гидролизом (стр. 662). При этом осаждается и вольфрамовая кислота, которую затем отделяют от земельных кислот (стр. 673). Перед осаждением земельных кислот виннокислым гидролизом всегда следует иметь в виду, что трехвалентное железо в значительной мере окклюдируется осадком; во избежание этого железо предварительно должно быть восстановлено. Осадок земельных кислот сохраняют.

В фильтрате после виннокислого гидролиза выделяют сульфиды железа, марганца и других элементов (стр. 660). При этом следует иметь в виду, что в присутствии винной кислоты марганец полностью осаждается только из концентрированных растворов. Поэтому перед осаждением сульфидов фильтрат после виннокислого гидролиза выпаривают до консистенции сиропа и разбавляют водой до 25—50 мл. Затем раствор насыщают сероводородом,

прибавляют 5 мл насыщенного раствора NH_4Cl , избыток аммиака, снова пропускают сероводород или прибавляют несколько миллилитров раствора сульфида аммония. Раствор нагревают до коагуляции осадка, дают отстояться в течение нескольких часов, отфильтровывают осадок, промывают водой, содержащей сульфид аммония, и анализируют обычными методами на железо и марганец; иногда осадок содержит немного никеля и других элементов группы сульфида аммония.

В фильтрате от осадка сульфидов выделяют остальную часть земельные кислоты, совместно с титаном и цирконием, осажденным купферомом (стр. 663). Осаждение производят из небольшого объема, так как количества титана и циркония в данной группе минералов обычно невелики и земельные кислоты после виннокислого гидролиза остается всего несколько миллиграммов.

Купфероновый осадок озоляют в платиновом тигле, присоединяют к нему основной осадок земельные кислоты после виннокислого гидролиза, прокалывают и взвешивают сумму земельные кислоты, титана и циркония. Земельные кислоты отделяют от титана и циркония фторидтитаниновым методом (стр. 670) и взвешивают чистые пятиокиси тантала и ниобия; далее производят разделение тантала и ниобия (стр. 676).

В танниновом фильтрате от земельные кислоты осаждают титан и цирконий в виде танниновых комплексов. Для этого раствор нейтрализуют аммиаком до слабого запаха, несколько упаривают, прибавляют 2—3 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 10—15 мл 2% раствора таннина. Осадку дают коагулировать на теплой плитке, через некоторое время отфильтровывают его, промывают 2% раствором NH_4NO_3 , прокалывают и взвешивают сумму окислов титана и циркония. Разделение титана и циркония производят фосфатным или фениларсенатным методом; если преобладает цирконий, удобнее отделять титан танниновым методом в шавелевокислом растворе в присутствии трилона Б (стр. 665).

В фильтрате, после осаждения купферомом остатков земельные кислоты, титана и циркония, разрушают органические вещества и осаждают аммиаком уран, алюминий и другие элементы группы полуметаллов.

Разрушение органических веществ следует производить в кварцевой посуде или в посуде из кислотоупорного стекла.¹

Раствор упаривают до 40—50 мл, осторожно прибавляют 5—10 мл конц. HNO_3 и несколько капель перекиси водорода (последняя в значительной мере ускоряет разрушение органических веществ). Раствор нагревают сначала осторожно, под стеклом; если разрушение идет в колбе, ее накрывают воронкой до прекращения бурной реакции. Если по мере нагревания раствор

¹ При применении посуды из кислотоупорного стекла необходимо провести холостой опыт для внесения поправки на содержание алюминия.

темнеет, прибавляют еще азотную кислоту и перекись водорода. При этом раствор иногда сильно вспенивается; во избежание потерь азотную кислоту и перекись водорода следует прибавлять по каплям в остывший раствор. Под конец раствор упаривают до выделения густых паров серной кислоты. Бесцветный раствор переносят в платиновую чашку и полностью удаляют серную кислоту.

Сухой остаток растворяют в 3—5 мл HCl (1:1), раствор разбавляют и осаждают аммиаком уран, алюминий и другие элементы группы полутвердых окислов. В фильтрате определяют кальций, магний и небольшие количества марганца, оставшегося после осаждения сульфидом аммония.

В фильтрате после осаждения купфером можно выделить алюминий и уран таннином без предварительного разрушения органических веществ. Для этого раствор нейтрализуют аммиаком до слабого запаха, выпаривают до 100—150 мл и прибавляют 20—30 мл 2% раствора таннина. Осадку дают скоагулировать на теплой плитке, затем отфильтровывают его, промывают 2% раствором NH_4NO_3 с небольшим количеством таннина, прокаливают и определяют алюминий и уран.

Выделение алюминия из фильтрата после осаждения купфером без разрушения органических веществ можно производить также оксихинолином в уксуснокислом растворе или купфером в нейтральном растворе по методу В. М. Звенигородской и Ю. А. Черникова (стр. 337).

После выделения земельные кислоты методом виннокислого гидролиза и последующего выделения сульфидов железа, марганца и др. дальнейший ход анализа может быть несколько изменен, а именно: дополнительную фракцию земельных кислот, совместно с титаном, можно выделить таннином из слабокислого раствора, содержащего оксалат аммония и трилон Б. В этом случае фильтрат после выделения железа и марганца слегка подкисляют соляной кислотой, кипячением удаляют сероводород, прибавляют оксалат аммония и трилон Б и осаждают земельные кислоты таннином.

При малом содержании титана и отсутствии циркония отпадает необходимость в специальной операции отделения земельных кислот от этих элементов. Небольшие количества титана могут быть определены колориметрическим методом из отдельной навески. Для этого 0,1 г минерала сплавляют с 1—2 г KHSO_4 , сплав растворяют в 30 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, разбавляют водой до 50—70 мл и приливают равный объем насыщенного раствора хлорида аммония; земельные кислоты и титан осаждают таннином в присутствии комплексона (стр. 665). Образующийся осадок прокаливают, сплавляют с бисульфатом калия, сплав растворяют в оксалате аммония, прибавляют 2—3 мл H_2SO_4 (1:1), несколько капель перекиси водорода и колориметрируют титан, сравнивая со стандартным раствором, содержащим те же количества реагентов.

2. ФТОРИДНАЯ СХЕМА

Навеску разлагают плавиковой кислотой. Редкоземельные элементы и торий с основной массой свинца и кальция остаются в нерастворимом остатке; ниобий, тантал, титан, цирконий — в фильтрате. Ниобий и тантал выделяют виннокислым гидролизом или таннином. Кремнезем определяют из отдельной навески.

Разложение навески

Навеску минерала 0,5 г разлагают плавиковой кислотой (стр. 655). Разложенную массу разбавляют водой, раствор фильтруют, осадок тщательно промывают разбавленной плавиковой кислотой (1:20), фильтрат и промывные воды собирают в платиновую чашку.

Слизистый осадок фторидов с трудом отмывается от растворимых примесей; промывание его затрудняется также небольшим размером платиновых чашек, вследствие чего приходится фильтровать довольно концентрированные растворы. Осадок фторидов удается отмыть более или менее хорошо, если поступать следующим образом. Прозрачный отстоявшийся раствор над осадком осторожно сливают через мокрый фильтр, не взмучивая осадка приливают немного плавиковой кислоты и воды и также сливают через фильтр (по возможности без осадка). Фильтр промывают 1—2 раза разбавленной плавиковой кислотой. К осадку фторидов в платиновой чашке прибавляют 3—4 мл HF, некоторое время нагревают, разбавляют водой, дают отстояться и снова фильтруют через тот же фильтр. Осадок переносят на фильтр и хорошо промывают разбавленной плавиковой кислотой (1:20).

Осадок фторидов — не растворимая в плавиковой кислоте фракция (в дальнейшем называемая просто нерастворимая фракция) — содержит полностью редкоземельные элементы и торий, почти полностью щелочноземельные металлы и свинец.

В присутствии достаточно больших количеств тория, редкоземельных элементов и кальция четырехвалентный уран также будет находиться в нерастворимом остатке фторидов. Однако всегда следует иметь в виду, что большие или меньшие количества четырехвалентного урана, в зависимости от состава минерала, могут переходить в раствор в процессе разложения плавиковой кислотой, а также при последующем разбавлении раствора и промывании фторидного осадка. Поэтому определение четырехвалентного урана по данному ходу анализа не всегда надежно.

Фильтрат от осадка фторидов — растворимая в плавиковой кислоте фракция (в дальнейшем называемая просто растворимая фракция) — содержит все количество земельные кислот, титана, вольфрама, часть олова и большую часть железа, алюминия, марганца, магния и щелочных металлов.

При большом осадке фторидов и высоком содержании земель-ных кислот небольшие количества (2—3 мг) последних остаются в нерастворимом остатке, повидимому, вследствие трудности отмывания этого осадка. Железо, алюминий, марганец, магний, щелочные металлы, свинец дают малорастворимые фториды и потому могут оказаться в нерастворимой фракции в значительных количествах (особенно свинец).

В растворимую фракцию всегда попадают небольшие количества (2—3 мг) кальция и стронция за счет некоторой растворимости фторидов этих элементов, в особенности стронция.

Редкоземельные элементы и торий всегда полностью остаются в нерастворимой фракции. Фториды этих элементов являются весьма труднорастворимыми соединениями — поэтому фторидный метод отделения их от большинства элементов является наиболее надежным.

В присутствии больших количеств щелочных металлов, особенно калия, некоторые элементы, в том числе цирконий и титан, образуют малорастворимые комплексные фториды. В чистых танталониобцевых минералах содержание щелочных металлов обычно незначительно, — поэтому эти элементы в основном будут находиться в растворимой фракции.

Анализ фракции, не растворимой в плавиковой кислоте

Фториды превращают в сульфаты, для чего осадок фторидов смывают водой в чашку, прибавляют 5—7 мл H_2SO_4 (1 : 1) и, если есть четырехвалентный уран, 1—2 мл конц. HNO_3 . Фильтр сжигают, золу вносят в ту же чашку и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты, после чего стенки чашки обмывают водой и снова выпаривают до объема 2—3 мл. Сернокислую массу разбавляют холодной водой, прибавляют 2—3 капли 3% раствора H_2O_2 и время от времени перемешивают раствор.

Если при этом остается белый нерастворимый остаток, это указывает в большинстве случаев на присутствие свинца. В таком случае осадок отфильтровывают, обрабатывают ацетатом аммония, свинец выделяют сероводородом и определяют, как обычно.

В осадке сульфата свинца могут оказаться небольшие количества щелочноземельных и других элементов; поэтому нерастворимый остаток после извлечения свинца ацетатом аммония следует присоединить к основному раствору.

В сернокислом растворе после отделения свинца осаждают аммиаком редкоземельные элементы (торий и уран) и пересаждают их из солянокислого раствора.

Для полного отделения редкоземельных элементов от щелочноземельных металлов их нужно осаждать аммиаком, не содержащим карбонатов.

При осаждении гидроокисей редкоземельных элементов следует иметь в виду, что полное осаждение происходит только при достаточно большом избытке аммиака, равном примерно 2—3 мл на каждые 100 мл раствора. Гидроокиси осаждают из горячего раствора, а отфильтровывают после охлаждения. Холодный раствор перемешивают (чтобы дополнительно выделившиеся при охлаждении гидроксиды смешались с основной массой осадка), снова дают отстояться и после этого фильтруют. Осадок промывают 1% раствором NH_4Cl , к которому прибавляют аммиак до отчетливого запаха.

Осадок гидроокисей содержит редкоземельные металлы, торий, уран и, возможно, небольшие количества циркония, железа, алюминия, земельных кислот и других элементов, оставшихся в нерастворимом остатке фторидов после разложения навески в результате соосаждения или плохого отмывания. Из осадка гидроокисей выделяют и определяют редкоземельные элементы, торий и уран, а все остальное присоединяют к растворимой фракции.

В фильтрате от аммиачного осаждения могут находиться кальций, стронций и, возможно, некоторые количества марганца, магния и щелочных металлов, также частично оставшихся в осадке фторидов. Из этого раствора выделяют и определяют кальций и стронций, а все остальное присоединяют к растворимой фракции. Следует иметь в виду, что 1—2 мг кальция и несколько большие количества стронция могут находиться в растворимой фракции.

Выделение редкоземельных элементов и тория из осадка гидроокисей производят оксалатным или фторидным методом.

Оксалатный метод выделения редкоземельных элементов. Этот метод применяют в тех случаях, когда содержание редкоземельных элементов и тория преобладает над содержанием урана, или если четырехвалентный уран вообще отсутствует.

Осадок гидроокисей смывают водой в стакан, прибавляют 1—2 мл HCl , 2—3 капли H_2O_2 и оставляют до растворения основной массы осадка. Затем к раствору прибавляют кристаллик щавелевой кислоты для лучшего растворения гидроокисей. Прозрачный раствор нагревают почти до кипения, прибавляют равный объем насыщенного раствора щавелевой кислоты и оставляют на тепловой плитке на 2—3 часа, а затем на ночь. Через ночь осадок оксалатов редкоземельных элементов и тория отфильтровывают, промывают 1% раствором щавелевой кислоты и сохраняют. В фильтрате может остаться 1—2 мг (или более) редкоземельных элементов, что обуславливается некоторой растворимостью их оксалатов или влиянием примесей.

Если количество урана незначительно (меньше 2—3 мг), выделение остатка редкоземельных элементов производят также оксалатным методом, но из малого объема. Для этого фильтрат от основной массы редкоземельных элементов выпаривают досуха с концентрированной азотной кислотой для разрушения щавелевой кислоты. Сухой остаток растворяют в нескольких каплях разбав-

ленной азотной кислоты и в объеме 10—15 мл осаждают оксалаты редкоземельных элементов.

При значительном содержании урана и других примесей выделение остатка редкоземельных элементов из фильтрата после осаждения основной массы их производят фторидным методом. Для этого фильтрат упаривают, переносят в платиновую чашку, выпаривают досуха и разрушают щавелевую кислоту прокаливанием. Остаток обрабатывают плавиковой кислотой, нерастворимую часть фторидов редкоземельных элементов отфильтровывают и промывают разбавленной плавиковой кислотой. Фторидный фильтрат сохраняют. Осадок вместе с фильтром помещают в платиновую чашку, смачивают серной кислотой (1:1), подсушивают и слабо прокаливают. Прокаленный остаток обрабатывают соляной кислотой, избыток кислоты удаляют, влажные соли растворяют в 5—8 мл воды и осаждают оксалаты редкоземельных элементов из раствора объемом 10—15 мл.

Дополнительный осадок редкоземельных элементов (и тория) присоединяют к основному, вместе прокаливают и взвешивают. Разделение редкоземельных элементов описано на стр. 734.

В фильтрате после выделения дополнительной фракции редкоземельных элементов определяют уран.

Фторидный метод выделения редкоземельных элементов. Этот метод применяют в тех случаях, когда содержание урана преобладает над содержанием редкоземельных элементов.

Осадок гидроокисей редкоземельных элементов и урана после осаждения аммиаком смывают водой в платиновую чашку, прибавляют около 5 мл HF и выпаривают до объема 2—3 мл. Раствор разбавляют горячей водой и дают отстояться при комнатной температуре. Уран при этом полностью переходит в раствор, так как находится в шестивалентном состоянии.

Осадок фторидов редкоземельных элементов отфильтровывают, промывают разбавленной плавиковой кислотой, смывают обратно в чашку и переводят в сульфаты выпариванием с серной кислотой досуха. Фильтр сжигают и золу присоединяют к раствору в чашке. Фторидный фильтрат сохраняют для выделения урана. Сухой остаток смачивают несколькими каплями соляной кислоты, слегка нагревают, влажные соли растворяют в небольшом объеме воды и осаждают оксалаты редкоземельных элементов. Осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают сумму окислов редкоземельных элементов и тория.

Определение урана. Уран определяют в фильтратах после выделения редкоземельных элементов. Если выделение проводилось только оксалатным методом, щавелевую кислоту разрушают выпариванием с азотной кислотой, избыток последней удаляют и определяют уран весовым или колориметрическим методом. Если выделение редкоземельных элементов производилось оксалатным и фторидным методами, сначала в оксалатном фильтрате разрушают

щавелевую кислоту выпариванием раствора и прокаливанием остатка в платиновой чашке, а затем туда же приливают фторидный фильтрат, прибавляют 1—2 мл H_2SO_4 (1:1), выпаривают до удаления плавиковой кислоты, разбавляют водой и определяют уран.

При большом содержании урана проще всего определить его осаждением аммиаком, последующим прокаливанием и взвешиванием в виде окисла U_3O_8 . Последний обычно загрязнен различными примесями. Отделение примесей можно произвести растворением прокаленного остатка в смеси, состоящей из 95 ч. ледяной CH_3COOH и 5 ч. конц. HNO_3 . Окись урана при этом полностью растворяется, а небольшие количества примесей, обычно сопутствующих урану в данной стадии анализа (земельные кислоты, титан, цирконий, железо, алюминий), остаются в нерастворимом остатке; после прокаливания вес их вычитают из веса загрязненного окисла U_3O_8 .

Определение выполняют следующим образом. Раствор нагревают до кипения, прибавляют аммиак до слабого запаха и 5—10 мл 5% водного раствора танина. Последний прибавляют для полноты осаждения урана и для получения рыхлого осадка после прокаливания, что в значительной мере ускоряет извлечение окиси урана (если аммиак вполне свободен от карбонатов, танин может быть заменен бумажной массой). Раствору дают отстояться на тепловой плитке. Для ускорения коагуляции танининового осадка к раствору прибавляют 10—20 мл насыщенного раствора NH_4Cl . После отстаивания осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором NH_4NO_3 , прокаливают и взвешивают загрязненную окись урана. Фильтрат отбрасывают.

Далее к прокаленному и взвешенному осадку приливают 5—10 мл смеси, состоящей из 95 ч. ледяной CH_3COOH и 5 ч. конц. HNO_3 . Тигель накрывают крышкой или часовым стеклом и нагревают на тепловой плитке до растворения основной массы окиси урана. Для предотвращения слишком быстрого испарения уксусной кислоты на крышку или часовое стекло можно положить кусочек фильтровальной бумаги, смоченной водой.

Прозрачный желто-зеленый раствор осторожно сливают через маленький фильтр, смоченный смесью уксусной и азотной кислот, и нерастворимый остаток обрабатывают новой порцией этой же смеси. О полноте извлечения урана судят по исчезновению черных частиц в нерастворимом остатке; раствор должен быть бесцветным.

После этого нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают смесью уксусной и азотной кислот, прокаливают, взвешивают и вес его вычитают из первоначального веса загрязненной окиси урана. Содержание U_3O_8 пересчитывают на UO_2 и таким образом устанавливают содержание четырехвалентного урана.

После отделения урана нерастворимый остаток примесей, содержащий небольшие количества земельных кислот, циркония, титана, железа, алюминия и др., следует присоединить к растворимой фракции, где находится основная масса этих элементов.

При малом содержании урана определение его по разности нежелательно; вместе с тем в этих условиях метод извлечения смесью уксусной и азотной кислот также не обеспечивает полноты отделения урана от примесей.

В данном случае лучше произвести предварительное отделение урана от основной массы примесей карбонатным способом и затем определить его весовым или колориметрическим методом.

Раствор обрабатывают избытком карбоната аммония и нагревают некоторое время на теплой плитке. При этом уран остается в растворе, а основная масса примесей выпадает в осадок. Осадок отфильтровывают и промывают раствором карбоната аммония. Если осадок гидроокисей велик, его растворяют в азотной или соляной кислоте и повторяют операцию отделения карбонатом аммония. Раствор подкисляют, кипятят для удаления углекислого газа и осаждают уран аммиаком с добавлением танина. Осадок отфильтровывают, прокалывают и взвешивают U_2O_5 ; очень небольшие количества оставшихся примесей отделяют смесью уксусной и азотной кислот.

Если содержание четырехвалентного урана очень мало, можно после карбонатного отделения определить его колориметрическим методом с перекисью водорода.

Осадки примесей, выделенные после отделения урана, присоединяют к растворимой фракции.

Определение кальция и стронция. Определение кальция и стронция производят осаждением их оксалатом аммония в фильтрах после выделения гидроокисей редкоземельных элементов и урана аммиаком. Для этого соединенные фильтраты упаривают, разрушают аммонийные соли и осаждают оксалаты кальция и стронция как обычно. Осадок прокалывают вместе с остатком кальция и стронция, выделенным из растворимой фракции. Если уран отсутствует, а содержания кальция и стронция значительны, удобно производить осаждение их путем прибавления оксалатного фильтрата после выделения главной фракции редкоземельных элементов к фильтрату от аммиачного осаждения гидроокисей. Этот прием удобен тем, что отпадает необходимость в выпаривании раствора и разрушении шавелевой кислоты для выделения дополнительной фракции земельных кислот. Последние выпадают вместе с кальцием и стронцием и легко могут быть выделены аммиаком после растворения прокаленных оксидов. При таком способе все примеси (железо, алюминий, марганец и др.) объединяются в одном растворе и после выделения кальция и стронция могут быть присоединены к растворимой фракции.

Разделение кальция и стронция можно произвести путем обработки их нитратов концентрированной азотной кислотой или ацетоном. При этом стронций (и барий) остаются в нерастворимом остатке, а кальций переходит в раствор (стр. 132).

Оксалатный фильтрат после выделения кальция и стронция может содержать небольшие количества магния, марганца, а также

и алюминия, поскольку осаждение гидроокисей редкоземельных элементов производилось при значительном избытке аммиака. Этот фильтрат выпаривают досуха, остаток прокаливают, переводят в сульфаты и присоединяют к растворимой фракции.

Анализ фракции, растворимой в плавиковой кислоте

Фтористоводородный фильтрат, содержащий тантал, ниобий, титан, цирконий, железо, алюминий, шестивалентный уран и др., выпаривают с 5—6 мл серной кислоты до удаления большей части ее (или досуха, если преобладает титан). Дальнейший ход анализа определяется составом минерала.

Ход анализа при большом содержании земельные кислот и малом содержании титана. Анализ проводят по тартратной схеме. Массу сульфатов разбавляют 30—50 мл 15% раствора винной кислоты и последовательно выделяют группы элементов по схеме, описанной на стр. 705.

Ход анализа при большом содержании титана или циркония. Сульфаты обрабатывают в платиновой чашке (при слабом нагревании) 5—10 мл конц. HCl, разбавляют водой, раствор переносят в стакан емкостью 600—800 мл и производят двукратное осаждение аммиаком земельные кислот, титана, железа и алюминия.¹ Осадок промывают 1% раствором NH_4NO_3 .

Фильтрат сохраняют для определения в нем магния, марганца, щелочных металлов и для выделения остаточных количеств щелочно-земельных металлов.

Выделение ниобия и тантала. Из аммиачного осадка прежде всего выделяют земельные кислоты таннином в солянокислой среде. Для этого осадок смывают водой в стакан, в котором производилось осаждение, прибавляют 2—3 г таннина, 20—30 мл конц. HCl и разбавляют водой до 200—300 мл. Раствор кипятят в течение 40—50 мин., осадок отфильтровывают, смывают водой обратно в стакан, прибавляют 0,5—1 г таннина и соляную кислоту до концентрации ее в растворе 20—25%; затем раствор снова кипятят в течение 40—50 мин. Осадок отфильтровывают, промывают разбавленной соляной кислотой, прокаливают и окончательно отделяют оставшиеся небольшие количества титана и циркония фторидтантинным методом (стр. 670).

Выделение железа, титана, циркония и алюминия. В фильтратах после отделения земельные кислот осаждают все остальные элементы в виде танниновых комплексов. Осаждение производят из обоих фильтратов порознь ввиду того, что осадок, выделенный из фильтрата после отделения земельные кислот фто-

¹ Переосаждаемый осадок растворяют в соляной кислоте. Осадок может при этом раствориться не полностью, что не влияет на результаты дальнейшего анализа, так как кальций, магний и марганец переходят в раствор.

риднотанниновым методом, требует более тщательного отмывания от борной кислоты (поскольку он мал, его легче промыть отдельно).

Каждый фильтрат несколько упаривают, приливают аммиак до появления запаха, нагревают почти до кипения, прибавляют 0,5 г таннина и оставляют на теплой плитке до коагуляции осадков. Небольшой осадок, выделенный из фильтратов после фториднотаннинового отделения, фильтруют первым через большой фильтр с платиновым конусом и тщательно промывают 1% раствором NH_4NO_3 . Затем через тот же фильтр отфильтровывают осадок, выделенный из объединенных растворов после обработки аммиачного осадка соляной кислотой, и промывают 1% раствором NH_4NO_3 . Если танниновый осадок очень велик, его удобнее фильтровать через воронку Бюхнера. Промытый осадок, освобожденный от избытка жидкости отсасыванием, прокалывают в платиновом тигле или чашке и взвешивают сумму окисей титана, циркония, железа и алюминия.

Танниновые осадки отличаются большим объемом, что создает некоторые неудобства при фильтровании, промывании и прокаливании их. Поэтому при большом содержании титана и циркония (больше 0,2 г) таннин можно разрушить выпариванием раствора с азотной кислотой и перекисью водорода, осадить гидроокиси аммиаком, прокалить их и взвесить сумму окислов.

Для дальнейшего разделения элементов окислы переводят в виннокислые комплексы и выделяют железо в виде сульфида (стр. 660). В фильтрате от железа осаждают титан и цирконий купферомом и разделяют их фосфатным или фениларсенатным методом. В купферомовом фильтрате разрушают органические вещества и определяют алюминий осаждением аммиаком (стр. 706) или же осаждают алюминий в присутствии органических веществ таннином (стр. 707).

Содержание алюминия в тангалониобиевых минералах обычно незначительно, но определение его производят в последнюю очередь, когда в процессе анализа могут накопиться некоторые количества алюминия из реактивов и посуды. Поэтому результаты определения малых количеств алюминия нельзя считать вполне точными. Для уверенности в результатах определения алюминия необходимо работать с проверенными реактивами и посудой; рекомендуется также проводить холостой опыт.

При определении алюминия следует учитывать возможное присутствие шестивалентного урана. В ходе анализа уран будет сопутствовать алюминию до конечного выделения его. Оба эти элемента могут быть выделены аммиаком в растворе после разрушения органических веществ или таннином в слабоаммиачном растворе в присутствии органических веществ (стр. 707).

Определение марганца, магния и щелочных металлов. Марганец, магний и щелочные металлы определяют из фильтрата от аммиачного осаждения земельных кислот, титана, железа и др. Здесь же выделяют остатки щелочноземельных металлов, попавших в растворимую фракцию.

Раствор выпаривают в платиновой чашке досуха, удаляют аммонийные соли прокаливанием, растворяют остаток в небольшом количестве воды и отделяют магний, марганец и щелочноземельные элементы от щелочных металлов спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония (см. раздел «Силикаты»). В осадке магний и марганец определяют обычными методами. Кальций и стронций присоединяют к главной массе этих элементов, выделенных из нерастворимой фракции. Фильтрат выпаривают, прокалывают остаток и определяют щелочные металлы в виде сульфатов.

Поскольку определению щелочных металлов предшествует работа с большими объемами растворов и большими количествами реактивов, следует провести холостой опыт с теми же количествами реактивов и в посуде из такого же стекла.

При анализе растворимой фракции следует учитывать возможность присутствия свинца. Удобнее всего отделить свинец после растворения сульфатов в винной кислоте и присоединить к основной массе его, выделенной из нерастворимой фракции.

Содержание элементов сероводородной группы, а также железа, марганца и др. можно установить из навески, взятой для определения кремнезема.

Другие варианты хода анализа. При анализе растворимой фракции возможны следующие варианты.

В а р и а н т 1. В первую очередь выделяют тантал и ниобий хлоридно-танниновым методом и очищают их от примесей по фторидно-танниновому методу. В фильтрах купфером осаждают железо, титан, цирконий; таннин при этом не мешает. В растворе после осаждения купфером разрушают органические вещества и осаждают аммиаком алюминий и уран; в фильтрате определяют магний, марганец и др.

В а р и а н т 2. Сульфаты растворяют в соляной кислоте и осаждают аммиаком тантал, ниобий, титан, железо. Осадок прокалывают и извешивают, а в фильтрате определяют магний, марганец и щелочные металлы. Окислы переносят в виннокислый раствор, осаждают железо сульфидом аммония и из фильтрата выделяют купфером тантал, ниобий, титан. Остальные элементы определяют по предыдущему варианту.

Данная схема позволяет сопоставить сумму окислов элементов, совместно осажденных аммиаком, с суммой, полученной после полного определения этих элементов; при этом некоторые элементы могут быть определены по разности.

3. ОКСАЛАТНАЯ СХЕМА

Навеску разлагают серной кислотой, остаток растворяют в перекиси водорода и отделяют кремневую кислоту. Затем осаждают редкоземельные элементы щавелевой кислотой. Частичной нейтрализацией фильтрата выделяют оксалаты щелочноземельных метал-

лов, после чего избытком аммиака осаждают ниобий, титан, железо и др. Далее разрушают щавелевую кислоту и определяют остальные металлы.

Ход анализа. Навеску 0,5 г разлагают серной кислотой (стр. 653), после чего пастообразную массу растворяют в 40—50 мл 2—3% раствора H_2O_2 . Для ускорения растворения сульфатов раствор периодически перемешивают. В нерастворимом остатке могут находиться кремневая кислота, сульфаты свинца, бария, стронция и, возможно, небольшое количество неразложившегося минерала. Прозрачный красный раствор осторожно сливают через фильтр. Далее, не взмучивая осадка, приливают 4—5 мл воды и снова сливают раствор через фильтр; последний промывают 2—3 раза водой.

Если осадок велик или в нем заметны частицы неразложившегося минерала, его еще раз обрабатывают серной кислотой. Для этого к остатку прибавляют 1—2 мл H_2SO_4 (1 : 1), нагревают до выделения паров серной кислоты и далее до удаления большей части ее; влажный остаток растворяют в 5—10 мл H_2O_2 . Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают его 1% раствором H_2SO_4 с добавлением перекиси водорода. Если в нерастворимом остатке, наряду с хлопьевидным осадком кремневой кислоты, заметно присутствие сульфата свинца, производят обработку ацетатом аммония и в растворе выделяют сульфид свинца. Нерастворимый остаток прокалывают и определяют в нем кремнезем и другие примеси.

К фильтрату от кремневой кислоты после частичной нейтрализации аммиаком приливают 40—50 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и нагревают раствор в течение 2—3 час. на теплой плитке или водяной бане. Через ночь осадок оксалатов редкоземельных элементов и тория отфильтровывают, промывают 1% раствором щавелевой кислоты и прокалывают. Для очистки редкоземельных элементов от примесей прокаленный осадок растворяют при нагревании в азотной кислоте (1 : 2) с добавлением перекиси водорода, раствор выпаривают (не досуха) и остаток растворяют в воде. При наличии нерастворимого остатка (титан или земельные кислоты) его отфильтровывают и сохраняют. Обычно вес этого остатка не превышает 1 мг. После этого из прозрачного фильтрата снова осаждают оксалаты редкоземельных элементов; выделенный осадок сохраняют.

Если в анализируемом материале много кальция и в прокаленном осадке редкоземельных элементов видны включения белых крупинок окиси кальция, перед вторым осаждением оксалатов производят аммиачное отделение редкоземельных элементов от кальция.

Фильтраты от осаждения оксалатов редкоземельных элементов соединяют и нейтрализуют аммиаком, наблюдая при этом изменение цвета раствора из оранжево-красного в светложелтый. При этом выпадает кристаллический осадок оксалата кальция. К концу нейтрализации аммиак следует прибавлять постепенно, до перемены

окраски раствора, вызванной соединением титана с перекисью водорода. Избыток аммиака может вызвать выделение аморфного осадка гидрооксидов титана, ниобия и др.; в этом случае добавляют каплю соляной кислоты.

Раствор с выделившимся осадком оксалатов щелочноземельных элементов упаривают на теплой плитке до небольшого объема. Вместе с кальцием и стронцием осаждаются небольшие количества редкоземельных элементов, оставшихся в растворе после выделения основной части их. Через ночь осадок оксалатов отфильтровывают и промывают водой. В данном случае нет необходимости при промывании добавлять оксалат аммония, так как раствор обычно насыщен им.

Осадок кальция и стронция прокалывают и выделяют из него остатки редкоземельных элементов (1—2 мг) путем растворения в кислоте и осаждения аммиаком. Дополнительную фракцию редкоземельных элементов присоединяют к основной, вместе прокалывают и взвешивают осадок оксидов редкоземельных элементов и тория. Разделение этих элементов описано на стр. 734.

В аммиачном растворе осаждают оксалаты кальция и стронция. Если перед повторным осаждением оксалатов редкоземельных элементов производилось аммиачное отделение их от примеси кальция, окончательное выделение кальция и стронция осуществляют в соединенных фильтрах от редкоземельных элементов. Разделение кальция и стронция производят нитратным методом (стр. 132).

Следует иметь в виду, что небольшие количества кальция и стронция могут остаться в основном оксалатном растворе, откуда они должны быть выделены после осаждения титана и ниобия.

В фильтрате после выделения кальция и стронция осаждают титан, ниобий, тантал, железо, цирконий и алюминий избытком аммиака. Осадок гидрооксидов следует пересадить из солянокислого раствора. Фильтраты от гидрооксидов выпаривают досуха в платиновой чашке, аммонийные соли удаляют прокаливанием, остаток растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, разбавляют водой и, не фильтруя, прибавляют аммиак до слабого запаха. Небольшой осадок присоединяют к основной массе гидрооксидов, вместе прокалывают и взвешивают сумму титана, земельные кислоты, циркония, железа и алюминия. Разделение этих элементов описано на стр. 714.

В аммиачном фильтрате осаждают оксалаты кальция и стронция, которые могли остаться в небольшом количестве после первого осаждения основной массы этих элементов. Если выделится осадок оксалатов, его присоединяют к основной массе кальция и стронция и прокалывают вместе с ней.

В фильтрате от дополнительной фракции оксалатов кальция и стронция, после выпаривания и прокалывания остатка, могут быть выделены магний и марганец карбонатом аммония в спиртовом растворе (см. раздел «Силикаты»). После этого выделяют щелочные

металлы. Определение последних может быть недостаточно точным, поскольку ему предшествовало большое число операций; поэтому щелочные металлы лучше определять из отдельной навески.

4. ПОВЕДЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ХОДЕ АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

В обычном ходе анализа горных пород основная масса земель-ных кислот при выпаривании солянокислого раствора досуха выделяется вместе с кремневой кислотой и остается в нелетучем остатке после обработки плавиковой и серной кислотами. При последующем растворении этого остатка трудно получить прозрачный раствор вследствие гидролиза земельных кислот. Это дает возможность обнаружить присутствие земельных кислот на данной стадии анализа. Следует отметить, что подобную картину можно наблюдать также при одновременном присутствии в породе циркония и фосфора.

Оставшаяся часть земельных кислот попадает в осадок полуторных окислов; если содержание земельных кислот не учитывают, результаты определения алюминия оказываются преувеличенными. В этом случае целесообразно осадить аммиаком земельные кислоты вместе с полуторными окислами и затем выделить их танниновым методом; если в породе присутствуют также редкоземельные элементы, начинают с обработки осадка по фторидной схеме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П., Бурова Т. А. Ж. прикл. хим., XVIII, 289 (1945).
2. Алимарин И. П., Подвальная Р. Л. Ж. анал. хим., I, 30 (1946).
3. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. II, 1943, стр. 333.
4. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Зав. лаб., VII, 913 (1938).
5. Быкова В. С. Труды Кольской базы АН СССР, 5, 78 (1939).
6. Голубцова Р. Б. Ж. анал. хим., VI, 357 (1951).
7. Давыдов А. Л., Вайсберг З. М., Бурксер Л. Е. Зав. лаб., № 9, 1038 (1947).
8. Клименко Н. Г., Сирокомский В. С. Зав. лаб., № 9, 1029 и 1035 (1947).
9. Ошман В. А. Зав. лаб., XII, 154 (1946).
10. Платонов М. С., Кривошлыков Н. Ф. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. II, 1943, стр. 359.
11. Частухина В. И. Кандидатская диссертация. ИГН АН СССР, 1956.
12. Черников Ю. А., Горюшина В. Г. Зав. лаб., XI, 875 (1945).
13. Черников Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С. Зав. лаб., № 6, 637 (1956).
14. Черников Ю. А., Успенская Т. А. ДАН СССР, XXVIII, № 9, 802 (1940).
15. Bukhsh M. N., Hume D. N. *Analyt. Chem.*, 27, 116 (1955).
16. Burstall F. H., Williams A. E. *Analyst*, 77, 921 (1952).
17. Cunningham Th. R. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10, 233 (1938).
18. Dinnin J. *Analyt. Chem.*, 25, 1803 (1953).
19. Freund H., Levitt A. *Analyt. Chem.*, 23, 1813 (1951).
20. Hunt E. C., Wells R. A. *Analyst*, 79, 345 (1954).
21. Kannelmeyer J., Freund H. *Analyt. Chem.*, 25, 1807 (1953).
22. Kassner J. L., Porrata A. G., Grove E. L. *Analyt. Chem.*, 27, 492 (1955).

23. Lauw-Zecha A. B., Lord S. S., Hume D. N. *Analyt. Chem.*, **24**, 1169 (1952).
 24. Marzys A. E. *Analyst*, **79**, 327 (1954); **80**, 194 (1955).
 25. Mercer R. A., Wells R. A. *Analyst*, **79**, 339 (1954).
 26. Milner G. W., Barnett G. A., Smales A. A. *Analyst*, **80**, 380 (1955).
 27. Milner G. W., Smales A. A. *Analyst*, **79**, 315 (1954).
 28. Mundy R. *Analyt. Chem.*, **27**, 1408 (1955).
 29. Patilla F., Adler N., Hiskey C. *Analyt. Chem.*, **25**, 926 (1953).
 30. Sankar Das M., Venkateswarlu C., Athavale W. *Analyst*, **81**, 239 (1956).
 31. Stevenson P., Hickes H. *Analyt. Chem.*, **25**, 10 (1953).
 32. Schoeller W. R. *The analytical Chemistry of Tantalum and Niobium*. Лондон, 1937.
 33. Schoeller W. R. *Analyst*, **69**, 259 (1944).
 34. Schoeller W., Holness H. *Analyst*, **70**, 319 (1945).
 35. Schoeller W., Powell A., Jahn C. *Analyst*, **60**, 506 (1935).
 36. Ward F. N., Marrazzino A. P. *Analyt. Chem.*, **27**, 1325 (1955).
-

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

По химическим свойствам к редкоземельным элементам могут быть отнесены иттрий, лантан и 14 элементов группы лантаноидов, расположенных в периодической системе между лантаном и гафнием (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Редкоземельные элементы

Название	Символ	Порядковый номер	Атомный вес	Название	Символ	Порядковый номер	Атомный вес
Иттрий	Y	39	88,92	Тербий	Tb	65	159,2
Лантан	La	57	138,92	Диспрозий . .	Dy	66	162,46
Церий	Ce	58	140,13	Хо́льмий	Ho	67	164,94
Празеодим . . .	Pr	59	140,92	Эрбий	Er	68	167,2
Неодим	Nd	60	144,27	Тулий	Tu	69	169,4
Прометий . . .	Pm	61	[145]	Иттербий . . .	Yb	70	173,04
Самарий	Sm	62	150,43	Лютеций (или кассиопей) .	Lu (Cp)	71	174,99
Европий	Eu	63	152,0				
Гадолиний . . .	Gd	64	156,9				

К редкоземельным элементам близко примыкают скандий и торий. При групповых отделениях все эти элементы выделяются совместно.

Окиси редкоземельных элементов принято называть *редкими землями*. Для суммарного обозначения элементов этой группы применяют символ TR (terrae raras — редкие земли). Термин «редкие земли» часто применяют и для обозначения редкоземельных элементов.

Редкоземельные элементы обычно разделяют на две группы — цериевую (Ce—Eu) и иттриевую (Y и элементы Gd—Cp). Названия даны по наиболее распространенным в данной группе элементам. Это деление является приближенным; иногда европий относят к иттриевой группе. Разделение на группы основано на разнице в растворимости комплексных сульфатов (см. ниже).

1. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В природных соединениях редкоземельные элементы всегда встречаются совместно, что объясняется сходством строения внешних электронных слоев их атомов и изоморфизмом солей.

По данным А. Е. Ферсмана, среднее содержание редкоземельных элементов в земной коре составляет $10^{-2}\%$. Отдельные элементы распространены неодинаково; преобладают элементы с четным порядковым номером. Больше всего распространены церий, неодим и иттрий.

Редкоземельные элементы образуют довольно большое количество самостоятельных минералов, из которых можно отметить следующие.

Силикаты: *церит* — водный силикат редких земель, содержит алюминий, железо и кальций; *ортит* $(Ca, Ce)_2(Al, Fe)_2Si_3O_{17}(O, OH)$; *гадолинит* $2BeO \cdot Y_2O_3 \cdot FeO \cdot 2SiO_2$.

Фосфаты: *монацит* — фосфат цериевых земель; всегда содержит изоморфную примесь силиката тория, часто сульфат кальция; устойчивый минерал, при выветривании пород переходящий в россыпи и образующий так называемые монацитовые пески (является основным сырьем для добычи редких земель); *ксенотим* — фосфат иттриевых земель.

Редкоземельные элементы в довольно значительных количествах (иногда свыше 1%) встречаются в апатитах.

Фторокарбонаты: *паризит* $CaCe_2F_2(CO_3)_3$, *бастнезит* $CeF(CO_3)_{1.2}$. В виде изоморфных примесей встречаются в плавленом шпате.

В значительных количествах редкоземельные элементы входят в состав многих титанатов и ниоботанталатов (см. разделы «Титан» и «Ниобий и тантал»).

В рассеянном состоянии редкоземельные элементы встречаются во многих силикатных породах, а также в золе каменных углей и в почвах.

Скандий встречается почти исключительно в рассеянном состоянии. Единственный минерал скандия — *тортвейтит* $(Sc, Y)_2Si_2O_7$. Повышенное содержание скандия отмечается в вольфрамитовых *Вуикит* (ниоботанталат редких земель и урана сложного состава) содержит иногда до 1—1,5% Sc.

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

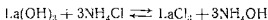
Редкоземельные элементы образуют относительно сильные основания; их основность понижается с увеличением атомного веса элемента. Наиболее сильное основание образует лантан; окись лантана гасится водой, подобно окиси кальция. Иттрий, в соответствии с величиной ионного радиуса, занимает место между диспрозием и хольмием. Основная валентность для всех редкоземельных элементов — 3. Четырехвалентные соединения известны для церия, празеодима и тербия, двухвалентные — для самария, европия и иттербия. В практике анализа минерального сырья из «аномальных» валентностей имеют значение только соединения четырехвалентного церия.

Окиси редкоземельных элементов. Окиси получают прокаливанием гидроокисей или солей летучих кислот. Большинство элементов дает при прокаливании полумторные окислы. Церий образует двуокись CeO_2 ; высшие окислы дают также тербий и празеодим. Высшие окислы тербия и празеодима восстанавливаются до полумторных прокаливанием в струе водорода при красном калении; двуокись церия очень устойчива.

Окиси растворяются в кислотах, причем скорость растворения зависит от температуры прокаливания и характера осадка. Растворение высших окислов ускоряется, если восстанавливать их добавкой перекиси водорода или другого восстановителя.

Высшие окислы тербия и празеодима интенсивно окрашены. Окиси элементов группы иттриевых земель окрашены в светлые желтоватые или розоватые цвета. Двуокись церия окрашена в желтовато-белый цвет. Примесь даже небольших количеств элементов цериевой группы сообщает двуокиси церия характерную розовато-коричневую окраску.

Гидроокиси редкоземельных элементов. Гидроокиси образуются при действии аммиака, едких щелочей и сульфидов аммония. Они не растворимы в воде и избытке осадителя и немного растворимы в горячих растворах аммонийных солей. Эту растворимость можно объяснить реакцией



При нагревании аммиак улетучивается и равновесие сдвигается вправо. Для полного осаждения элементов, образующих более сильные основания, требуется значительный избыток осадителя; не следует долго нагревать раствор с осадком.

Из винно- и лимоннокислых растворов аммиак и сульфид аммония (калия, натрия) не осаждают редкоземельных элементов.

Оксалаты редкоземельных элементов. Оксалаты не растворимы в избытке щавелевой кислоты и разбавленных растворах минеральных кислот. Наименее растворима соль тория, наиболее — скандия. Оксалаты элементов иттриевой группы и в особенности тория и скандия растворимы в оксалате аммония и могут быть выделены из этого раствора добавлением минеральной кислоты.

Щавелевая кислота является основным реагентом для выделения суммы редкоземельных элементов. Однако следует иметь в виду, что растворимость оксалатов редкоземельных металлов заметно повышается в присутствии больших количеств элементов, образующих комплексные анионы с щавелевой кислотой (Al , Fe^{3+} , UO_2^{2+} , Zr).

Фториды редкоземельных элементов. Плавиковая кислота осаждает фториды редкоземельных элементов, не растворимые в избытке осадителя и в разбавленных растворах минеральных кислот. Из всех соединений редкоземельных элементов фториды обладают наименьшей растворимостью; это позволяет

выделять редкоземельные элементы плавиковой кислотой даже в присутствии очень больших количеств сопутствующих компонентов.

Сульфаты редкоземельных элементов. При нагревании с серной кислотой до 300—400° образуются безводные сульфаты, довольно хорошо растворимые в ледяной воде. Растворимость сульфатов понижается с повышением температуры из-за образования труднорастворимых гидратов.

Комплексные соединения. Редкоземельные элементы образуют большое количество комплексных соединений с органическими веществами и многими неорганическими кислотами. Ионы редкоземельных элементов играют в этих соединениях роль катиона или входят в состав комплексных анионов; координационное число равно 6 [4]. Способность редкоземельных элементов к комплексообразованию повышается с увеличением атомного веса и выражена наиболее ярко у крайних членов иттриевой группы; еще прочнее соединения тория и скандия. Комплексные соединения устойчивы в щелочных и нейтральных растворах; при подкислении комплексы разлагаются.

Устойчивость комплексных соединений зависит от природы анионов, входящих в координационную сферу. В присутствии анионов-осадителей устойчивость комплексов уменьшается. По силе действия осадители располагаются в следующем порядке: $F^- > C_2O_4^{2-} > OH^-$ [4]. Так, из виннокислых растворов аммиак и едкие щелочи не осаждают гидроокисей редкоземельных элементов. Наиболее полное выделение редкоземельных элементов достигается фторидами.

В процессе анализа имеет большое значение образование комплексных сульфатов редкоземельных элементов. Элементы иттриевой группы образуют соединения типа $M_3Y(SO_4)_3$, растворимые в насыщенных растворах сульфатов калия или натрия; в этих условиях цериевые земли выделяются в осадок. На этой разнице в растворимости основано разделение редкоземельных элементов на две группы — цериевую и иттриевую. Скандий и торий осаждаются в насыщенном растворе сульфата калия и растворимы в натриевых солях.

Растворимость элементов иттриевой группы, тория и скандия в растворах оксалата аммония и карбонатов щелочных металлов также используется для целей разделения.

Из соединений, в которые редкоземельные элементы входят в виде катиона, существенное значение имеют растворимые комплексные оксалаты типа $TR[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]$. Образованием этих соединений объясняется неполное осаждение редкоземельных элементов щавелевой кислотой в присутствии больших количеств алюминия, железа и т. п. [5].

На различной прочности комплексных соединений редкоземельных элементов основаны также методы разделения их с помощью ионообменных смол или дробной кристаллизации [9, 12].

Соединения церия. Церий образует трех- и четырехвалентные соединения. Растворы солей трехвалентного церия бесцветны, четырехвалентного — окрашены в желтый цвет. В кислом растворе соли четырехвалентного церия являются сильными окислителями; нормальный окислительный потенциал системы $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 1,45$ в. Сульфат четырехвалентного церия применяется как окислитель в объемном анализе.

Для восстановления четырехвалентного церия до трехвалентного в кислом растворе чаще всего применяют перекись водорода или спирт, а при объемном определении церия — соли закисного железа. В кислом растворе церий окисляют до четырехвалентного персульфатом, броматом или висмутатом. В нейтральной или щелочной среде церий окисляется очень легко (его окисляет даже кислород воздуха).

Четырехвалентный церий образует очень слабое основание; соли церия заметно гидролизуются.

Аммиак и едкие щелочи осаждают из растворов трехвалентного церия белый осадок $\text{Ce}(\text{OH})_3$, на воздухе желтеющий с переходом в $\text{Ce}(\text{OH})_4$. При прокаливании гидроокиси церия или любой его соли, образованной легкоразлагаемой или летучей кислотой, получается двуокиси церия желтовато-белого цвета. В отсутствие других редкоземельных элементов она медленно растворяется в концентрированной серной кислоте с образованием желтого раствора сульфата четырехвалентного церия. При растворении в азотной и соляной кислотах необходима добавка восстановителя. Примесь других редкоземельных элементов резко ускоряет растворение двуокиси церия.

Необходимо учитывать, что растворение двуокиси церия в соляной кислоте идет с выделением хлора; поэтому для растворения в соляной кислоте окислов редкоземельных элементов, содержащих церий, нельзя употреблять платиновую посуду.

Перекись водорода в кислом растворе восстанавливает четырехвалентный церий до трехвалентного; в нейтральных и щелочных растворах она окисляет церий. При добавлении перекиси водорода осадок гидроокиси церия окрашивается в яркий оранжевый цвет

с образованием перекисного гидрата $\text{Ce} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{O}-\text{O}-\text{H} \end{array}$. Эта реакция

может служить для качественного открытия церия.

При прибавлении к нейтральному или слабокислому раствору соли церия избытка ацетата аммония и перекиси водорода получается желтый осадок или желтая окраска вследствие образования основного ацетата четырехвалентного церия.

Иодат калия в азотнокислом растворе не осаждают трехвалентного церия (отличие от тория) и количественно осаждают четырехвалентный церий в виде желтого иодата.

III. ОТДЕЛЕНИЕ СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Основными методами выделения редкоземельных элементов являются: 1) осаждение щавелевой кислотой в слабокислых растворах, 2) осаждение плавиковой кислотой, 3) осаждение аммиаком и едкими щелочами.

1. ОСАЖДЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

В кислом растворе можно отделить редкоземельные элементы от большинства их спутников осаждением щавелевой кислотой. Метод представляет большие удобства, так как получающиеся кристаллические осадки легко фильтруются и промываются; кроме того, нет необходимости в платиновой посуде. Из фильтрата щавелевую кислоту легко удалить.

При отделении небольших количеств редкоземельных металлов от больших количеств алюминия, железа, урана, циркония и ряда других элементов могут иметь место серьезные ошибки. Если отношение количеств этих элементов к количеству редкоземельных металлов превышает 10 : 1, осаждение последних может быть неполным. Рекомендуются многими руководствами прибавление большого избытка щавелевой кислоты и продолжительное выстояние не обеспечивают полноты осаждения. Приходится прибегать к отделению мешающих компонентов другими методами или к осаждению оксалатов редкоземельных элементов с помощью коллекторов.

Осаждение щавелевой кислотой производят в слабокислых растворах (не выше 0,3 н.) при 60—80° и содержании редкоземельных элементов не более 200 мг в 100 мл раствора. По данным И. Д. Борнеман-Старынкевич, присутствие аммонийных солей вредно влияет на характер осадка, а при содержании их в количестве 10% (и более) наблюдается частичное растворение осадка [5]. Имеются указания [9], что растворимость осадка оксалата наиболее высока при осаждении из сернокислых растворов.

Ход анализа. К раствору, нагретому до 60—80° и содержащему 1—2% (по объему) конц. HCl или HNO₃, добавляют равный объем насыщенного раствора щавелевой кислоты. В присутствии титана, тантала, ниобия предварительно добавляют 1—2 мл 3% H₂O₂, способствующей удержанию этих элементов в растворе. Выпадающий кристаллический осадок оксалатов, в зависимости от содержания тех или иных редкоземельных элементов, имеет белый, светлоселеноватый или лиловатый цвет. Осадок выдерживают 1—2 часа на водяной бане, затем оставляют (особенно при малом содержании редкоземельных элементов) на ночь. Отстоявшийся осадок отфильтровывают, промывают 1% щавелевой кислотой и сжигают вместе с фильтром.

Осаждение малых количеств редкоземельных элементов при преобладании сопутствующих компонентов описано ниже (стр. 731).

2. ОСАЖДЕНИЕ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТОЙ

В присутствии больших количеств сопутствующих компонентов отделение редкоземельных элементов плавиковой кислотой является наиболее полным. При очень малой величине осадка (1 мг или меньше) лучше добавить в качестве коллектора соль кальция.

Выделение фторидов редкоземельных элементов путем разложения плавиковой кислотой навески породы, осадка гидроокисей или прокаленных окисей подробно описано в разделе «Ниобий и тантал».

3. ОСАЖДЕНИЕ В ВИДЕ ГИДРООКИСЕЙ

Осаждение аммиаком

Как уже отмечалось выше, для полного осаждения редкоземельных элементов требуется значительный избыток аммиака. Раствор с осадком гидроокисей не следует долго нагревать; фильтровать и промывать осадок надо на холоду.

Ход анализа. Кислый анализируемый раствор, содержащий 2—3 г NH_4NO_3 или NH_4Cl в 100 мл, нагревают до кипения и осаждают гидроокиси аммиаком, прибавляемым до появления резкого запаха. Раствор с осадком охлаждают, перемешивают, по отстаивании отфильтровывают и промывают осадок холодным 2% раствором NH_4NO_3 , к которому добавлен аммиак до сильного запаха. Для полного отделения от щелочноземельных металлов осадок гидроокисей растворяют в соляной или азотной кислоте и переосаждают в тех же условиях.

Если в растворе присутствует алюминий, он может частично перейти в фильтрат. В тех случаях, когда желательно полностью выделить алюминий совместно с редкоземельными элементами, его доосаждают в фильтрате, как описано на стр. 742.

Осаждение едкими щелочами

Осаждение редкоземельных элементов едкими щелочами следует проводить, если анализируемый раствор содержит большие количества солей щелочных металлов или аммония. Если осадок гидроокисей подлежит прокаливанию, для выделения адсорбированных солей щелочных металлов его растворяют в кислоте и переосаждают аммиаком, как описано выше.

Осаждение едким натром применяют также для отделения редкоземельных элементов от алюминия (подробнее см. стр. 733).

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

1. АНАЛИЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ И КОНЦЕНТРАТОВ

Методы определения общего содержания редкоземельных элементов в минералах и концентратах зависят от природы их и относительного содержания титана, ниобия, тантала и циркония.

Анализ силикатов и фторкарбонатов

Силикаты и фторкарбонаты редких земель могут быть разложены серной, соляной и азотной кислотами. В отсутствие фтора и в особенности при высоком содержании кальция удобнее применять соляную кислоту; для фторсодержащих пород следует предпочесть серную кислоту.

При разложении серной кислотой надо учитывать относительно малую растворимость сульфатов редкоземельных металлов и тория, особенно в нагретых растворах. При сколько-нибудь значительном содержании редких земель к остатку после разложения надо сначала прилить холодную воду и оставить при перемешивании до растворения сульфатов редкоземельных элементов; после этого можно подогреть раствор для растворения сульфатов других металлов.

Ход разложения навески соляной кислотой. К навеске 0,5—1 г приливают 5—10 мл конц. HCl , нагревают до разложения, затем выпаривают почти досуха. К остатку прибавляют 5—7 мл раствора желатинны, перемешивают и оставляют на несколько минут. Затем прибавляют 20—30 мл горячей воды, перемешивают до растворения солей и дают осадку отстояться, после чего отфильтровывают его и промывают 2% HCl . Фильтрат кипятят для разрушения желатинны.

Ход разложения навески серной кислотой.¹ К навеске минерала или породы приливают 5—10 мл H_2SO_4 (1 : 1), нагревают до выделения густых паров и удаляют выпариванием большую часть кислоты. Дальнейшая обработка может идти двумя путями.

При небольшом содержании кальция выпаривают избыток серной кислоты до получения сиропообразной массы. Остаток охлаждают, приливают 40—50 мл холодной воды и при периодическом перемешивании оставляют на некоторое время. Необходимо учитывать, что растворение сульфатов редкоземельных элементов при высоком их содержании происходит медленно.

Нерастворимый остаток отфильтровывают и тщательно промывают холодной подкисленной водой. При значительной величине нерастворимого остатка и высоком содержании редкоземельных ме-

¹ Если проба содержит фтор, разложение следует вести в платиновой лодке.

таалов лучше слить отстоявшийся раствор через фильтр, а остаток снова нагреть с серной кислотой до появления паров, охладить и обработать холодной подкисленной водой.

При большом содержании кальция лучше удалить избыток серной кислоты ввиду малой растворимости сульфата кальция. В этих случаях после разложения навески выпаривают раствор до прекращения выделения паров серной кислоты. Для ускорения растворения солей к остатку прибавляют несколько миллилитров соляной кислоты и оставляют на 0,5—1 час при периодическом перемешивании. Затем удаляют избыток кислоты, выпаривают раствор почти досуха. Остаток разбавляют водой, нагревают, по растворении солей отфильтровывают и промывают водой, подкисленной соляной кислотой.

Нерастворимый остаток, полученный тем или иным способом, может содержать небольшие количества редкоземельных металлов и тория. Основную массу его составляют кремневая кислота, возможно с примесью неразложившихся частиц сопутствующей породы, а также сульфаты свинца и бария (в том случае, если вводилась серная кислота).

Для выделения редкоземельных элементов нерастворимый остаток озоляют при невысокой температуре в платиновом тигле или чашке, по охлаждению смачивают остаток водой и добавляют 3—5 мл HF и 0,5—1 мл H_2SO_4 (1 : 1). Тигель слабо нагревают до растворения осадка, затем выпариванием удаляют плавиковую кислоту и большую часть серной. Тигель с остатком охлаждают и растворяют соли в холодной воде. Если при этом остается осадок сульфатов бария или свинца, его отфильтровывают через небольшой фильтр и промывают водой, подкисленной серной кислотой. Раствор присоединяют к основному.

Раствор, полученный после разложения навески кислотами, нагревают до кипения и обрабатывают аммиаком, прибавляемым до появления резкого запаха. Раствору дают охладиться, отфильтровывают осадок и промывают его холодным 2% раствором NH_4Cl или NH_4NO_3 , содержащим аммиак. При значительном содержании кальция осадок гидроокисей переосаждают.

Осадок смывают с фильтра водой обратно в стакан, где производилось осаждение, и растворяют на фильтре приставшие частицы осадка минимальным количеством теплой сильно разбавленной азотной или соляной кислоты с несколькими каплями перекиси водорода.

Если при растворении осадка гидроокисей введено слишком много кислоты, лучше выпарить раствор, а не нейтрализовать избыток кислоты аммиаком.

Осаждение редкоземельных элементов щавелевой кислотой проводят при содержании 1—2 мл свободной минеральной кислоты в 100 мл раствора.

Подготовленный раствор, содержащий не более 200 мг редкоземельных элементов в 100 мл, нагревают почти до кипения и добавляют к нему равный объем раствора щавелевой кислоты, насыщенного на холоду. После 4—6 час. стояния на теплом месте осадок отфильтровывают, промывают 1% раствором щавелевой кислоты и прокалывают в фарфоровом или платиновом тигле при температуре не выше 800—900°.

Для проб с содержанием железа и алюминия, превышающим содержание редкоземельных элементов, удобнее сначала выделить щавелевой кислотой редкоземельные элементы вместе с кальцием, обеспечивающим в данном случае большую полноту выделения оксалатов. В этом случае фильтрат от нерастворимого остатка после разложения навески выпаривают до 50—100 мл, нейтрализуют аммиаком до появления небольшой мути, нагревают до 70—80° и обрабатывают равным объемом щавелевой кислоты. Осадок оксалатов редких земель и кальция отфильтровывают, промывают и озоляют. Окислы переносят в стакан, растворяют в соляной или азотной кислоте и отделяют от кальция осаждением аммиаком. Для окончательной очистки осадок гидроокисей растворяют в кислоте и осаждают щавелевой кислотой, как описано выше.

Анализ фосфатов

Фосфаты разлагают длительным нагреванием с серной кислотой при температуре выделения ее паров. Разложение ускоряется добавлением сульфата аммония. Когда вся масса побелеет (в остатке могут оказаться примеси циркона, неразлагаемых силикатов и кварца), удаляют избыток серной кислоты выпариванием до небольшого объема. Остаток растворяют в ледяной воде. Учитывая малую растворимость фосфатов редкоземельных металлов и тория, следует оставить при разложении столько кислоты, чтобы при фильтровании нерастворимого остатка концентрация свободной кислоты составляла не менее 1—2%.

Для обеспечения полноты выделения редкоземельных элементов фильтрат от нерастворимого остатка разбавляют так, чтобы концентрация кислоты составляла не более 0,5%, нагревают и осаждают щавелевой кислотой, как описано выше.

Осадок оксалатов может содержать некоторое количество фосфатов — поэтому его необходимо пересадить. Для этого осадок озоляют при невысокой температуре, чтобы облегчить последующее растворение окислов, взвешивают для ориентировки и растворяют в нескольких миллилитрах азотной кислоты. Для ускорения растворения добавляют 1—2 капли 3% раствора H_2O_2 , восстанавливающего церий до трехвалентного. Когда раствор над осадком пожелтеет, добавляют по каплям перекись водорода. После растворения разбавляют раствор водой, обрабатывают щавелевой кислотой, прокалывают осадок и взвешивают сумму редких земель.

Анализ минералов и концентратов с высоким содержанием титана, ниобия, тантала, циркония

Наиболее универсальным методом анализа является разложение плавиковой кислотой с выделением редкоземельных элементов в виде фторидов. По удалении фтор-иона осаждают редкоземельные элементы щавелевой кислотой. Для титанатов и титанониобатов хорошие результаты дает также разложение серной кислотой с добавлением сульфата аммония или одной серной кислотой с последующим выделением редкоземельных металлов щавелевой кислотой.

Ход анализа по фторидной и оксалатной схемам приведен в разделе «Ниобий и тантал».

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Определение в силикатных породах и рудах

В силикатных породах малые количества редкоземельных элементов обычно сопровождаются большими количествами алюминия, железа, иногда титана, циркония и др. Как указывалось выше, эти элементы образуют с щавелевой кислотой комплексные анионы, при большом избытке оказывающие растворяющее действие на оксалаты редкоземельных металлов. В аналитической практике известны случаи серьезных ошибок при попытках непосредственного выделения малых количеств редкоземельных элементов щавелевой кислотой [5].

Наиболее простым методом, обеспечивающим полное выделение редкоземельных элементов, является осаждение их с применением кальция в качестве коллектора [3]; кальций впоследствии легко отделить. Недостатком кальция как коллектора является значительная разница в растворимости оксалатов кальция и редкоземельных элементов в растворах щавелевой кислоты; кальций приходится поэтому прибавлять в большом избытке.

При значительном содержании титана, циркония, ниобия, тантала более надежным путем является выделение редкоземельных элементов в виде фторидов; если осадок фторидов очень мал, добавляя кальций в качестве коллектора.

Ниже приводится несколько вариантов хода анализа.

Ход анализа с выделением редкоземельных элементов в виде оксалатов (при высоком содержании железа и алюминия). Навеску породы 1—3 г разлагают плавиковой и серной кислотами (стр. 77). В полученном растворе осаждают гидроокиси редкоземельных элементов вместе с полугорючими окислами избытком аммиака; осадок отфильтровывают на холоду и смывают в стакан. К раствору

с осадком, занимающему объем не более 50 мл, добавляют 1—2 мл HCl или HNO₃ (1:1), 5% раствор CaCl₂ (из расчета 50—100 мг СаО на пробу), приливают равный объем раствора щавелевой кислоты, насыщенного на холоду, и нагревают. При этом осадок гидроокисей растворяется и выделяется мелкокристаллический осадок оксалата кальция, содержащий редкоземельные элементы. Осадок оставляют на ночь, отфильтровывают, промывают 1% раствором щавелевой кислоты и озоляют при 500—600°. Остаток переносят в стакан емкостью 100—150 мл, растворяют в соляной кислоте и осаждают в объеме 30—40 мл аммиаком для отделения от кальция.

Обычно при первом осаждении щавелевой кислотой осадок увлекает немного железа и алюминия; присутствие этих элементов благоприятствует полноте выделения аммиаком небольшого осадка гидроокисей редких земель. Для полного отделения от кальция осадок пересаждают аммиаком. Отфильтрованный и промытый осадок растворяют в нескольких каплях соляной или азотной кислоты, разбавляют 5—10 мл воды и осаждают равным объемом щавелевой кислоты. Осадок оксалатов по отстаивании отфильтровывают, промывают, прокалывают и взвешивают сумму редких земель.

Ход анализа с выделением редкоземельных элементов в виде фторидов (при высоком содержании титана, циркония, ниобия и тантала). Породы, содержащие значительные количества титана, циркония, ниобия или тантала, разлагают плавиковой кислотой (стр. 655). Если осадок фторидов очень мал, добавляют 10—20 мг Са в виде его хлорида. Осадок отфильтровывают через парафинированную или каучуковую воронку и промывают разбавленным раствором плавиковой кислоты. Ввиду малого количества осадка его не смывают, а смачивают фильтр несколькими каплями концентрированной серной кислоты и осторожно озоляют в той же чашке, где производилось разложение, или же переносят фильтр с осадком в платиновый тигель. В последнем случае тщательно обтирают дно и стенки чашки фильтровальной бумагой и сжигают эту бумагу вместе с осадком. По озолении остаток растворяют в серной кислоте и выпаривают ее почти досуха. Затем отделяют редкоземельные элементы от кальция двукратным осаждением аммиаком¹ в объеме 30—40 мл и осаждают щавелевой кислотой из объема 10—15 мл.

Если наряду с высоким содержанием ниобия, титана или циркония порода содержит большие количества железа (например титаномагнетиты), в осадке фторидов остается много примесей. В этих случаях целесообразно проводить повторное выделение фторидов редкоземельных металлов, для чего навеску породы разлагают плавиковой кислотой, осадок фторидов переводят в сульфаты и по растворении сбрабатывают аммиаком, как в предыдущем случае. Осадок гидроокисей редкоземельных элементов смывают с фильтра во-

¹ Если осадок невелик, лучше добавить к нему бумажную массу.

дой в платиновую чашку, добавляют 2—3 мл HF и выпаривают раствор до небольшого объема. После этого раствор разбавляют горячей водой, дают отстояться осадку, отфильтровывают его и промывают (стр. 732). Осадок фторидов переводят в сульфаты, последние растворяют в небольшом количестве воды и добавляют щавелевую кислоту; если содержание редкоземельных элементов очень мало, прибавляют в качестве коллектора хлорид кальция.

По отстаивании осадок оксалатов отфильтровывают, промывают 1% щавелевой кислотой и озоляют. После этого осадок растворяют в кислоте и отделяют редкоземельные элементы от кальция осаждением аммиаком. Осадок прокаливают и взвешивают сумму редких земель.

Ход анализа при высоком содержании ниобия, титана, циркония и алюминия. Если порода наряду с ниобием, титаном или цирконием содержит значительные количества алюминия, его отделяют в виде алюмината обработкой раствора едким натром. Обработка едким натром полезна и для пород с высоким содержанием кальция, так как при этом переходит в раствор основная масса сульфат-иона.

После озоления осадка фторидов и перевода их в сульфаты к остатку приливают 30—40 мл воды, размешивают и, не дожидаясь полного растворения, добавляют такое количество раствора едкого натра, чтобы конечный раствор содержал 2—3% свободной щелочи. Раствору с осадком дают постоять в теплом месте до коагуляции, отфильтровывают осадок и промывают его слабым раствором щелочи. Осадок растворяют в соляной или азотной кислоте, выпаривают почти досуха, разбавляют остаток водой, осаждают щавелевой кислотой и прокаливают.

Определение в апатитах и фосфоритах

Навеску фосфата 1—5 г растворяют в азотной кислоте, отфильтровывают нерастворимый остаток, раствор нагревают и обрабатывают аммиаком в присутствии метилового оранжевого. При этом осаждаются фосфаты редких земель с частью фосфата кальция. Осадок растворяют в соляной или азотной кислоте, раствор выпаривают почти досуха, разбавляют водой до 20—30 мл и осаждают равным объемом раствора щавелевой кислоты. При этом достигается отделение большей части фосфорной кислоты.

Осадок оксалатов оставляют на ночь, фильтруют, промывают 1% раствором щавелевой кислоты, озоляют и растворяют в азотной кислоте с несколькими каплями перекиси водорода. Раствор разбавляют несколькими миллилитрами воды и осаждают гидроокиси редкоземельных элементов аммиаком. Для окончательной очистки осадок растворяют в азотной кислоте, еще раз осаждают щавелевой кислотой, отфильтровывают, прокаливают и взвешивают.

V. РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

На практике обычно ограничиваются определением тория и церия и приближенным разделением цериевой и иттриевой групп. Для раздельного определения всех редкоземельных элементов наиболее надежным и скорым является рентгеноспектральный метод.

1. ОТДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ ТОРИЯ

Наиболее распространенными методами отделения редкоземельных элементов от тория являются осаждение тория иодатом калия из сильнокислого раствора и осаждение тория перекисью водорода из слабокислого раствора. При этом церий должен находиться в трехвалентной форме, так как четырехвалентный церий осаждается вместе с торием.

При малых содержаниях тория (менее 5 мг) следует предпочесть иодатный метод, так как в этих условиях получаются объемистые осадки; метод этот является наиболее точным. Перекисный метод удобен (при не слишком малых количествах тория) своей простотой; вводимые реактивы не мешают дальнейшему анализу.

Осаждение тория иодатом калия

Осаждение тория иодатом калия производится в растворах с высоким содержанием азотной кислоты. Отделению мешают железо, титан, цирконий, марганец, ниобий и тантал. Обычно осаждению тория иодатом калия предшествует выделение суммы тория и редкоземельных элементов шавелевой кислотой; небольшие примеси, загрязняющие этот осадок, влияния не оказывают. Присутствие фосфорной кислоты и небольших количеств серной не мешает осаждению тория; винная кислота должна отсутствовать.

Ход анализа. Осаждение производится из азотнокислого раствора объемом 10—20 мл при содержании тория 5—20 мг и объемом 5—6 мл, если содержание тория меньше 2 мг. К анализируемому раствору добавляют столько азотной кислоты, чтобы концентрация ее составляла 1:3, и 1—2 капли 3% раствора H_2O_2 для восстановления церия (желтый раствор должен при этом обесцветиться). Затем прибавляют равный объем осадителя (раствор I), нагревают в течение 10—15 мин. при 60—80°, добавляют двойной (против первоначального) объем раствора II, оставляют на холоду на 15—20 мин., отфильтровывают и промывают раствором II.

Если осадок иодата тория имеет желтый оттенок, что указывает на примесь церия, его переосаждают. Для этого осадок смывают минимальным количеством горячей воды в стакан, при помешивании прибавляют по каплям 1—5 мл конц. HNO_3 и 1—2 капли H_2O_2 и доводят раствор до 5—20 мл (в зависимости от количества тория),

соблюдая концентрацию азотной кислоты 1:3. Если раствор получается мутный, на это не следует обращать внимания. Далее осаждают торий как в первый раз и промывают раствором II.

Осадок вместе с фильтром переносят обратно в стакан, прибавляют 30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и осторожно нагревают, закрыв стакан стеклом. Начинается бурное выделение паров иода. После разложения иодата калия и удаления иода (раствор обесцвечивается) прибавляют 20—30 мл воды и оставляют раствор на 1—2 часа. Осадок оксалата тория отфильтровывают, промывают 1% раствором щавелевой кислоты, прокаливают и взвешивают двуокись тория. Осадок двуокиси тория должен быть белым; розоватый цвет указывает на загрязнение осадка редкоземельными элементами цериевой группы. В этих случаях осадок следует растворить (лучше всего в серной кислоте с сульфатом аммония, см. стр. 654) и повторить отделение тория иодатом калия.

Реактивы

1. Раствор I. 15 г KIO_3 растворяют в 50 мл конц. HNO_3 и 100 мл воды.
2. Раствор II. 8 г KIO_3 растворяют в 50 мл HNO_3 (уд. вес. 1,2) и 800 мл воды.

Осаждение тория перекисью водорода

Осаждение перекисью водорода следует производить при содержании тория в пробе не менее 5 мг.

Ход анализа. Азотнокислый раствор, содержащий торий и редкоземельные элементы, выпаривают досуха на водяной бане (не пересушивая). Остаток по охлаждению растворяют в 10—20 мл 30% раствора NH_4NO_3 , разбавляют водой до 20—60 мл (в зависимости от содержания тория), нагревают до 60—80° и осаждают 20 мл 3% раствора H_2O_2 . Осадку дают осесть, отфильтровывают и промывают 2% раствором NH_4NO_3 ; затем его растворяют в азотной кислоте, выпаривают раствор и повторяют осаждение, как в первый раз. Желтый или оранжевый тон осадка указывает на примесь церия; в этом случае следует еще раз переосадить его. Бледножелтоватые окраски получают при ничтожной примеси церия.

Вместо выпаривания раствора досуха иногда рекомендуют производить нейтрализацию его аммиаком до слабокислой реакции по метиловому оранжевому; однако при этом методе часто получают ошибки из-за недостаточно точной нейтрализации.

Осадок гидрата перекиси тория следует растворить в минимальном количестве кислоты и осадить щавелевой кислотой. Непосредственное прокаливание осадка перекиси тория, особенно при больших его количествах, не рекомендуется, так как при сжигании фильтра с осадком возможны потери.

После отделения тория перекисью водорода из фильтрата выделяют редкоземельные элементы едким натром, затем для очистки от солей щелочных металлов переосаждают аммиаком или щавелевой

кислотой. Если содержание редкоземельных элементов очень мало, лучше предварительно разрушить аммонийные соли выпариванием с соляной кислотой (стр. 94).

2. ОТДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ

Все методы определения церия основаны на его окислении до четырехвалентного. В зависимости от содержания церия его выделяют и определяют одним из следующих методов: 1) осаждением иодатом калия в азотнокислом растворе; 2) осаждением в виде основного бромата; 3) объемным методом; 4) колориметрическим методом.

Без отделения от остальных редкоземельных металлов церий может быть определен объемным или колориметрическим методом. Все методы выделения церия являются общими и для тория, — поэтому выделению церия должно предшествовать отделение тория.

Иодатный метод выделения церия особенно удобен, если торий также выделялся иодатом калия, так как в этом случае используется непосредственно фильтрат от тория.

Иодатный метод может применяться при содержании церия от 1—2 мг, а в варианте Ю. А. Чернихова и Т. А. Успенской [10] — даже при содержании в долях миллиграмма. Количества церия, превышающие 50 мг, выделять иодатным методом менее удобно из-за большого объема осадка. По указанию Э. А. Остроумова [7] при значительном содержании празеодима иодатный метод не обеспечивает полного отделения церия; в этих случаях броматный метод более надежен.

Объемное определение церия является наиболее быстрым методом; однако его не следует применять при малом содержании церия.

Для количеств церия, не превышающих 1%, можно рекомендовать колориметрический метод.

Иодатный метод выделения церия

Ход анализа (первый вариант). К азотнокислому раствору объемом 10—30 мл, не содержащему тория и содержащему 25—30% свободной HNO_3 , добавляют для окисления церия 0,5 г твердого KBrO_3 . По растворении бромата калия при сильном перемешивании приливают 10—15-кратное (против теоретического) количество раствора иодата калия (стр. 735, раствор I). Раствор с осадком оставляют до просветления, отфильтровывают желтый осадок через плотный фильтр и промывают 1—2 раза промывной жидкостью (стр. 735, раствор II). Когда жидкость стечет, смывают осадок с фильтра той же промывной жидкостью в стакан, сильно перемешивают, опять переносят на фильтр и снова промывают промывной жидкостью (раствор II).

Затем осадок смывают с фильтра возможно меньшим количеством горячей воды и при перемешивании растворяют в концентрированной азотной кислоте, добавляемой по каплям. Обычно на 0,1 г CeO_2 расходуется 20—25 мл HNO_3 . К полученному раствору добавляют азотную кислоту (или воду) до концентрации HNO_3 1:2, 0,25 г KBrO_3 и столько же иодата калия, как в первый раз. По охлаждении фильтруют через плотный фильтр и промывают осадок раствором II. После этого осадок с фильтром помещают обратно в стакан и переводят иодат церия в оксалат, как это описано для тория (стр. 735).

Если торий отделялся иодатным методом, фильтрат (или соединенные фильтраты, если осадок переосаждился) выпаривают так, чтобы концентрация азотной кислоты составляла 1:2, и добавляют 0,5 г KBrO_3 . Сейчас же выделяется желтый осадок. Для полного выделения церия концентрация иодата калия в растворе должна быть около 5%.

Ю. А. Черниковым и Т. А. Успенской [10] установлено, что при осаждении в строго определенных условиях получается осадок иодата церия постоянного состава; это дает возможность непосредственно взвешивать осадок иодата церия или определять церий объемным путем по иодату.

Ход анализа (второй вариант). При содержании церия 1—15 мг объем раствора не должен превышать 20 мл.

К холодному раствору, содержащему $\frac{1}{3}$ объема HNO_3 , добавляют 0,1—0,2 г KBrO_3 и по растворении постепенно приливают при помешивании раствор иодата калия в объеме, равном объему анализируемого раствора (стр. 735, раствор I). Для осаждения 15 мг Се теоретически требуется 0,1—0,2 г KIO_3 (не менее 10 мл раствора I). По осветлении раствора (через 20—30 мин.) осадок иодата церия отфильтровывают через тигель с пористым дном № 3 или 4, промывают 15—20 мл промывной жидкости (стр. 735, раствор II), затем 10—15 мл спирта (в 3—4 приема), а под конец 2—4 мл эфира. Осадок сушат при 40—50° в течение 10—15 мин. и взвешивают.

Объемный вариант определения. Осадок иодата церия смывают струей воды в коническую колбу емкостью 250 мл с притертой пробкой. Приставшие к дну фильтрующего тигля частицы иодата растворяют в смеси 20 мл HCl (1:1) и 10 мл 10% раствора KJ , просасывая смесь через тигель. Раствор присоединяют к осадку в колбе, взбалтывают до растворения, разбавляют водой до 60—80 мл и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала.

Титр 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по церию равен 0,0005007. Переводный множитель иодата церия на церий — 0,1376.

При содержании церия меньше 1 мг осаждение производят из объема не больше 10 мл. Фильтруют через маленькую воронку с асбестовым фильтром, осадок растворяют в смеси 10 мл HCl (1:4) и

2 мл 4% раствора KJ. Выделившийся иод титруют 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1 мл 0,01 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ отвечает 0,00005007 г Се.

Броматный метод выделения церия

Соединения четырехвалентного церия осаждаются броматом калия в виде труднорастворимых основных солей. Освобождающаяся при гидролизе кислота связывается карбонатом кальция.

Броматный метод обеспечивает полное отделение церия от остальных редкоземельных элементов; его недостатки — длительность и загрязнение раствора солями кальция.

Э. А. Остроумовым [7] предложено заменить карбонат кальция буферной смесью пиридина и его соли.

Ход анализа при броматно-кальцитовом методе. Осаждение проводится в растворе объемом не более 100 мл.

К анализируемому раствору, в 100 мл которого содержатся 1—2 мл HCl или HNO_3 , прибавляют для окисления церия 0,3—0,5 г KBrO_3 и кипятят до удаления паров брома. Затем добавляют еще 3—5 г KBrO_3 и вновь кипятят (под стеклом) около часа, время от времени доливая выкипевшую воду. Большая часть церия выделяется в виде желтого осадка основных солей. Затем добавляют для нейтрализации кислоты кусочек чистого белого мрамора или кальция и кипятят еще 30 мин. Осадку дают отстояться, фильтруют и промывают 2% раствором NH_4Cl или NH_4NO_3 . Обычно осадок почти не содержит других редкоземельных элементов.

При очень точной работе осадок можно растворить в азотной кислоте (если нужно — с добавкой перекиси водорода), фильтр сжечь и золу присоединить к раствору. Раствор выпаривают почти досуха, разбавляют водой и повторяют отделение.

Фильтрат (или соединенные фильтраты, если осадок переосаждался) выпаривают до объема 30—40 мл, прибавляют 2 г KBrO_3 , небольшой кусочек мрамора и кипятят еще около 30 мин. Обычно второй осадок очень мал (чаще всего он замечен только по изменению цвета мрамора).

Оба осадка растворяют в соляной кислоте. Из солянокислого раствора осаждают церий аммиаком. Полученный осадок гидроокиси церия вновь растворяют в кислоте и переосаждают аммиаком. После этого осадок растворяют в азотной кислоте, выпаривают почти досуха, разбавляют остаток водой и осаждают церий равным объемом щавелевой кислоты. Оксалат церия прокалывают и взвешивают двуокись церия.

Ход анализа при броматно-пиридиновом методе. Осаждение основной массы церия производится из солянокислого раствора (2,5 мл HCl уд. веса 1,12 на 100 мл), как описано выше. После кипячения с броматом калия в течение 1 часа стакан снимают с плитки, дают постоять 3—4 мин., добавляют по каплям при сильном

перемешивании 10 мл пиридинового буферного раствора и оставляют на ночь. Затем фильтруют через плотный фильтр и промывают осадок холодной водой.

При точной работе можно повторить отделение церия броматом калия. Для этого осадок смывают с фильтра водой, упаривают до возможно меньшего объема и растворяют в 10 мл конц. HCl при нагревании. Затем раствор выпаривают досуха, смачивают 2,5 мл HCl (уд. вес 1,12) и повторяют осаждение, как в первый раз. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр.

Для перевода осадка в оксалат его можно нагреть (вместе с фильтром) с 50 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты. Раствор кипятят до полного побеления осадка, доводят горячей водой до первоначального объема и оставляют на ночь; затем осадок отфильтровывают, промывают 1% раствором щавелевой кислоты, прокалывают и взвешивают двуокись церия.

Приготовление пиридинового буферного раствора

К 20 мл HCl (уд. вес 1,12) прибавляют равный объем воды, добавляют при помешивании 24 мл пиридина и доводят объем раствора водой до 100 мл.

Объемное определение церия

Церий окисляют до четырехвалентного персульфатом аммония в присутствии нитрата серебра, играющего роль катализатора. Далее церий восстанавливают титрованным раствором соли закисного железа или перекиси водорода; избыток восстановителя оттитровывают перманганатом калия.¹ Определение производят в серноокислом растворе.

Ход анализа. Для перевода в раствор прокаленных окислов редкоземельных элементов их помещают в коническую колбу из жаростойкого стекла емкостью 200—250 мл и растворяют в смеси 10 мл конц. H_2SO_4 и 5 г $(NH_4)_2SO_4$ при нагревании на горячей плитке. Кислота сначала становится оранжевой благодаря образованию сульфата церия, затем бесцветной или розовой с выделением игольчатых кристаллов двойных сульфатов. Смеси дают охладиться и прибавляют 200 мл холодной воды. Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают и обрабатывают, как указано выше.

К полученному раствору добавляют 5 мл 0,25% раствора $AgNO_3$ и 5 г $(NH_4)_2S_2O_8$. Раствор нагревают до кипения и слабо кипятят в течение 10—15 мин. За это время избыток персульфата аммония должен разрушиться. Раствор охлаждают и добавляют из бюретки 0,1 н. раствор соли Мора до исчезновения желтой окраски. Избыток закисного железа оттитровывают 0,05 н. раствором перманганата калия. 1 мл 0,05 н. раствора $KMnO_4$ отвечает 0,0070 г Се.

Титр раствора соли Мора устанавливают по перманганату калия.

¹ Определение церия можно закончить потенциометрическим титрованием [6].

Колориметрическое определение церия [8]

Определение основано на образовании комплексного соединения четырехвалентного церия с лимонной кислотой, окрашенного в желтый цвет, и проводится в щелочной среде, так как в этих условиях комплекс церия наиболее прочен. Окраска подчиняется закону Бера. Присутствие других редкоземельных элементов и тория не мешает определению церия; тяжелые металлы должны быть отделены.

Ход анализа. Редкоземельные элементы предварительно осаждают шавелевой кислотой и растворяют полученный осадок в небольшом количестве насыщенного раствора лимоннокислого калия. Раствор переносят в мерную колбу и разбавляют водой до метки.

Для анализа аликвотную часть раствора (с содержанием 0,3—0,5 мг Се) вводят в колбу емкостью 25 мл, добавляют 1 мл раствора лимонной кислоты (5 мг в 1 мл), подщелачивают аммиаком, прибавляют 2—3 капли 30% раствора H_2O_2 и разбавляют водой до метки. Окраску сравнивают со шкалой стандартов, приготовленных в этих же условиях, или измеряют с помощью фотометра при зеленом светофильтре. По данным Д. И. Рябчикова и З. Г. Стрелковой [8], наименьшая концентрация церия при определении на фотометре Пульфриха соответствует 2,5 γ /мл. Окраска сохраняется в течение 2—3 час.

3. ПРИБЛИЖЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЕВОЙ И ИТТРИЕВОЙ ГРУПП

Разделение основано на различной растворимости комплексных сульфатов в концентрированных растворах сульфатов калия или натрия. Это разделение является приближенным — в зависимости от условий отделения промежуточные элементы (европий, гадолиний) могут попасть в ту или иную группу; при различных относительных количествах элементов той или другой группы небольшая часть иттриевых земель может остаться с цериевыми, и наоборот. При разделении сульфатом калия скандий попадает в цериевую группу, сульфатом натрия — в иттриевую группу.

Ход анализа. Если металлы находятся в виде хлоридов или нитратов, раствор выпаривают досуха на водяной бане и растворяют остаток в минимальном количестве воды. Если анализируемый раствор является серноокислым, его выпаривают досуха, нагревают до прекращения выделения паров серной кислоты и растворяют остаток в ледяной воде.

К полученному тем или иным путем раствору прибавляют 100—200 мл насыщенного раствора сульфата калия (натрия) и еще 5 г твердой соли. Раствор сильно перемешивают и оставляют на ночь. Кристаллический осадок цериевых земель и избыточного сульфата калия (натрия) отфильтровывают и промывают насыщенным раствором сульфата калия (натрия).

Осадок смывают горячей водой в стакан и обрабатывают горячим раствором едкого натра для перевода комплексных сульфатов цериевых земель в гидроокиси. Затем осадок отфильтровывают и растворяют в азотной кислоте. Если осадок цериевых земель велик, раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в небольшом количестве воды и повторяют отделение. В растворе, полученном после растворения гидроокисей, осаждают редкоземельные элементы щавелевой кислотой.

Фильтрат (или соединенные фильтраты) после разделения сульфатами щелочных металлов нагревают и выделяют гидроокиси элементов иттриевой группы едким натром. Осадок отмывают от сульфатов, растворяют в азотной кислоте и осаждают щавелевой кислотой.

Объем раствора при разделении сульфатами щелочных металлов определяется содержанием редкоземельных элементов. Если преобладают элементы иттриевой группы и осадок элементов цериевой группы невелик, разделение следует производить в растворе объемом не более 100 мл.

4. ОТДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ

Подобно редкоземельным элементам, скандий осаждается щавелевой и плавиковой кислотами из кислых растворов.

Оксалат скандия несколько растворим в воде и легко растворим в растворах оксалата аммония.

Фторид скандия является одним из наименее растворимых фторидов, если осаждение проводится в присутствии минеральной кислоты.

Скандий количественно осаждается кремнефтористым натрием [9] из горячих солянокислых растворов (1 : 10). Фторид скандия образует с фторидами щелочных металлов растворимые комплексные соединения и этим может быть отделен от редкоземельных металлов.

Карбонаты щелочных металлов растворяют соединения скандия; при кипячении этих растворов выпадает осадок двойного карбоната.

Тиосульфаты осаждают скандий из его соединений (подобно торью).

В насыщенных растворах сульфата калия скандий осаждается в виде двойного сульфата; соответствующая натриевая соль растворима.

От редкоземельных элементов скандий может быть также отделен буферной смесью пиридина и его нитрата [21] или ализарином S.

От тория скандий может быть отделен осаждением аммиаком из раствора, содержащего виннокислый аммоний [9, 37].

По Беку [11] скандий дает синий лак с хинализарином. В отличие от бериллия и магния он может быть экстрагирован изоамиловым спиртом или этилацетатом. Реакция специфична для скандия; предел чувствительности 0,1 γ/мл.

VI. СХЕМЫ ПОЛНОГО АНАЛИЗА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

1. АНАЛИЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ И КОНЦЕНТРАТОВ

Силикаты

Ход полного анализа в основном тот же, что при определении суммы редкоземельных элементов.

Определение кремнезема. Нерастворимый остаток, полученный по способу, описанному на стр. 728, прокаливают и взвешивают. Если остаток не содержит частиц неразложившейся породы, его обрабатывают плавиковой и серной кислотами, прокаливают и взвешивают. Если остаток содержит неразложившуюся породу, его сплавляют с содой, выделяют и определяют кремневую кислоту, как описано в разделе «Силикаты». Остаток после удаления кремнезема выпариванием с плавиковой и серной кислотами сплавляют, сплав растворяют в соляной кислоте и раствор присоединяют к основному.

Выделение суммы полуторных окислов. Для полного выделения редкоземельных элементов применяют осаждение избытком аммиака; полученный осадок отфильтровывают на холоду. В этих условиях часть алюминия может перейти в раствор. Поэтому фильтрат после осаждения гидроокисей аммиаком подкисляют соляной или азотной кислотой, выпаривают и добавляют аммиак до перемены цвета метилового красного или до слабого запаха. Небольшой добавочный осадок отфильтровывают и промывают раствором нитрата аммония; при значительном содержании кальция осадок переосаждают и присоединяют к основному.

При высоком содержании марганца его выделяют в виде гидрата двуокиси. Ход анализа описан в разделах «Силикаты» и «Марганец и его руды».

Определение фтора обычно производят колориметрическим методом из отдельной навески после отгонки в виде H_2SiF_6 или из водной вытяжки сплава с карбонатом калий-натрия. При высоком содержании фтора его определяют весовым или объемным методом.

Разделение редкоземельных элементов. Прокаленный и взвешенный осадок редких земель растворяют в азотной кислоте (если нужно — с добавкой перекиси водорода) и выделяют торий, а затем церий или определяют церий объемным путем. Можно также выполнить приближенное разделение цериевой и иттриевой групп. Раздельное определение редкоземельных элементов ведется спектрографическим или рентгеноспектральным методом.

Остальные определения выполняются обычными методами силикатного анализа.

Фосфаты

Разложение навески производят серной кислотой (стр. 730). Если анализируется чистый минерал, нерастворимый остаток прокаливают, взвешивают и определяют кремнезем обработкой плавиковой и серной кислотами. При анализе шлихов и концентратов нерастворимый остаток анализируют отдельно. Он может содержать рутил, циркон, танталониобаты вместе с кварцем и силикатами, не разлагаемыми кислотой. Анализ описан в разделах «Ниобий и тантал» и «Цирконий и гафний».

В фильтрате от нерастворимого остатка выделяют сумму редкоземельных элементов и тория двукратным осаждением щавелевой кислотой. Соединенные фильтраты выпаривают с азотной кислотой для разрушения щавелевой, остаток разбавляют водой и осаждают аммиаком фосфаты железа, алюминия и кальция.

Для удаления фосфат-иона осадок сплавляют с содой и выщелачивают сплав водой. В водной вытяжке осаждают фосфат алюминия. В осадке определяют железо, титан и кальций обычными методами.

Фосфор при техническом анализе концентратов может быть определен из аликвотной части первоначальной навески. Фосфаты редкоземельных элементов, железа и т. д. осаждают аммиаком; для полного осаждения фосфора добавляют соли железа или алюминия. Осадок растворяют в азотной кислоте, выделяют и определяют фосфор, как описано в разделе «Железо и его руды». В случае точного анализа лучше этот метод не применять, так как имеются указания, что при разложении серной кислотой часть фосфора теряется. Поэтому определение фосфорной кислоты проводят сплавлением навески с содой и осаждением фосфата из водной вытяжки.

Следует учесть, что в присутствии больших количеств редкоземельных элементов фосфорная кислота при однократном сплавлении полностью в вытяжку не переходит (необходимо двух- или трехкратное сплавление). При анализе редкоземельных фосфатов фосфорную кислоту в водной вытяжке можно осаждать прямо магnezияльной смесью, минуя выделение молибдатом аммония.

Как показали работы И. Д. Борнеман-Старынкевич, кальций входит в монацит в виде CaSO_4 ; поэтому при полном анализе монацита следует определять серу сплавлением навески с содой. Сплав выщелачивают водой и в водной вытяжке осаждают сульфат-ион хлоридом бария (см. раздел «Сера»).

Схемы полного анализа титанатов, ниоботанталатов и циркониевых минералов, содержащих редкоземельные элементы, описаны в соответствующих разделах.

2. АНАЛИЗ ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В обычном ходе анализа горных пород редкоземельные элементы количественно выделяются аммиаком с остальными

гидроокисями; если их присутствие не учитывается, они могут быть приняты за алюминий.

При осаждении аммиаком необходимо учитывать разницу в условиях осаждения для редкоземельных элементов и алюминия. После выделения основного осадка избытком аммиака в фильтрате доосаждают алюминий, перешедший в раствор (стр. 742). Из аммиачного осадка редкоземельные элементы выделяют в виде фторидов. При малом содержании редкоземельных элементов (ниже 1%) определение лучше производить из отдельной навески оксалатным методом в присутствии коллектора (стр. 731) и полученное содержание вычитать из веса осадка полуторных оксидов.

В породах, содержащих редкоземельные элементы, нередко присутствует фтор. Фтор необходимо удалять, так как он вносит осложнения в процесс анализа.

Остальные определения выполняются обычными методами.

Если редкоземельные элементы связаны с минералами титана, циркония, ниобия и тантала, это осложняет ход анализа (см. соответствующие разделы).

Ход полного анализа фосфатов кальция, содержащих редкоземельные элементы, описан в разделе «Фосфаты».

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П. О химическом анализе бастнезита. Труды Института прикладной минералогии, вып. 44 (1930).
2. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Зав. лаб., VIII, 496 (1939).
3. Борнеман-Старынкевич И. Д., Боровик С. А., Боровский И. Б. ДАН СССР, XXV, № 3, 227 (1941).
4. Ност Д., Рессель Г., Гарнер К. Редкоземельные элементы и их соединения. ИЛ, 1949.
5. Книпович Ю. Н., Бояршинова О. П. Определение суммы редких земель в присутствии больших количеств элементов, осаждаемых аммиаком. Материалы ВСЕГЕИ, Геохимия, № 6 (1947).
6. Малов С. И., Пенькова Е. Ф., Королева А. С. Зав. лаб., № 3, 342 (1948).
7. Остроумов Э. А. Ж. анал. хим., II, 111 (1947).
8. Рябчиков Д. И., Стрелкова З. Г. Ж. анал. хим., III, 226 (1948).
9. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А. Усп. хим., XVI, № 4, 461 (1947).
10. Черников Ю. А., Успенская Т. А. Зав. лаб., IX, 277 (1940).
11. Beck G. Mikrochem., 34, 282 (1949).
12. Bock R. Angew. Chem., 62, № 16, 375 (1950).

ТИТАН

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Титан относится к распространенным элементам земной коры — его содержание составляет $6 \cdot 10^{-1}\%$. Титан содержится в большинстве силикатных пород в количестве от десятых долей процента до целых процентов; весьма распространен в осадочных породах (глины, бокситы), где содержание его достигает 4—5%.

Минералы с значительным содержанием титана довольно многочисленны. Из них можно отметить следующие.

Двуокись титана, встречающаяся в трех кристаллических разновидностях: *рутил*, *анатаз* и *брукит*. Из них промышленное значение имеет рутил, содержащий от 85 до 100% TiO_2 , кристаллизующийся в тетрагональной сингонии, изоморфный с касситеритом, цирконом и торитом. Рутил обычно содержит примеси закисного железа и ниобия.

Ильменит (титанистый железняк) $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, нередко содержащий магний и марганец.

Титаномагнетиты, представляющие частью твердые растворы, частью механические смеси магнетита и ильменита; нередко содержат ванадий и хром.

Перовскит $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, содержащий в незначительных количествах железо, иногда редкоземельные элементы и другие примеси.

Сфен $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, нередко содержащий примеси железа, марганца, магния и ниобия.

Кроме того, титан входит в состав многих сложных минералов — титанониобатов и титаносиликатов, содержащих редкие элементы.

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Наиболее устойчивым окислом титана является двуокись TiO_2 — белый порошок, слегка желтеющий при нагревании. Двуокись титана не растворима в соляной и азотной кислотах. С трудом растворяется в концентрированной серной кислоте, причем растворение улучшается при добавлении сульфата аммония (стр. 654). Хорошо растворяется в плавиковой кислоте и легко переводится в растворимое состояние сплавлением с пиросульфатами и перекисью натрия.

Аммиак, едкие щелочи и сульфид аммония на холоду осаждают из соединений четырехвалентного титана ортотитановую кислоту $\text{Ti}(\text{OH})_4$, растворимую в кислотах. При длительном стоянии ортотитановая кислота теряет воду и постепенно переходит в метатитановую кислоту H_2TiO_3 . Если осаждение ведется при нагревании, сразу выпадает трудно растворимая в кислотах метатитановая кислота; поэтому, если нужно получить осадок, растворимый в кислотах, следует вести осаждение из холодных или слабонагретых растворов. В избытке осадителя титановая кислота не растворима.

Титан осаждается большим избытком аммиака в присутствии сульфосалициловой кислоты и может быть этим путем отделен от алюминия, хрома, урана и ряда других элементов [2].

Таннин в растворах слабых органических кислот образует с соединениями титана красный осадок, растворимый в разбавленных минеральных кислотах, в отличие от аналогичных соединений ниобия и тантала.

Купферон в кислых растворах соединений титана образует светложелтый осадок. Винная кислота осаждению титана не мешает.

Цинк, кадмий, олово и двувалентный хром в кислом растворе восстанавливают титан до трехвалентного. Растворы трехвалентного титана окрашены в фиолетовый цвет и обладают сильными восстановительными свойствами.

Перекись водорода в кислых растворах образует с титаном устойчивое перекисное соединение $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$, окрашивающее растворы в характерный желтый цвет при малых количествах титана и в оранжево-красный — при больших. Перекись водорода значительно повышает устойчивость растворов солей титана. Прибавление плавиковой кислоты вызывает разрушение окраски (отличие от ванадия).

Гидролиз солей титана имеет место при кипячении их водных растворов и протекает почти нацело с выделением осадка метатитановой кислоты. Гидролиз происходит даже в разбавленных растворах минеральных кислот. Присутствие циркония мешает полноте выделения титановой кислоты реакцией гидролиза.

Титан образует с многими органическими кислотами (винная, щавелевая и др.) устойчивые растворы гетерополиокислот, широко используемые в анализе.

Плавиковая кислота и ее соли не осаждают титана вследствие образования устойчивых растворимых комплексных соединений типа K_2TiF_6 . Выпаривание с плавиковой и серной кислотами не вызывает потери титана (отличие от кремнезема); выпаривание досуха с одной плавиковой кислотой и высушивание остатка при высокой температуре могут обусловить частичное улетучивание титана. В присутствии фтор-иона титан не образует соединения с перекисью водорода.

III. РАЗЛОЖЕНИЕ ТИТАНОВЫХ РУД

Минералы и руды титана плохо поддаются действию соляной и азотной кислот. Соляную кислоту применяют лишь для разложения титаномagnetитов с высоким содержанием железа. Нерастворимый остаток обычно приходится подвергать дополнительной обработке серной кислотой или сплавлению.

Серная кислота, а в особенности серная кислота, содержащая сульфат аммония, разлагает почти все минералы титана. Остаток после разложения пробы растворяют в серной кислоте, концентрация которой должна быть не менее 5%, чтобы избежать гидролиза и выпадения титана в осадок. Еще лучшее растворение остатка достигается добавкой перекиси водорода или органических кислот (винной, щавелевой). Ход разложения пробы детально описан в разделе «Ниобий и тантал».

Разложение выполняется быстрее сплавлением с пиросульфатом калия. Некоторые разновидности рутила разложить кислотами вообще не удастся; в этих случаях сплавление является необходимым.

Хорошие результаты дает также сплавление с едким натром или едким натром и перекисью натрия. Сплав выщелачивают горячей водой и вытяжку (до фильтрования) насыщают углекислым газом или добавляют карбонат аммония, так как в противном случае часть титана может перейти в раствор (в особенности в присутствии солей калия). Щелочная плавка особенно удобна, когда надо отделить титан от хрома или ванадия.

Силикатные руды сплавляют с содой и селитрой, сплав выщелачивают водой. При высоком содержании титана остаток лучше сплавить с пиросульфатом калия или перевести в раствор нагреванием с концентрированной серной кислотой, так как в разбавленных кислотах он растворяется с трудом. При высоком содержании кремнезема разложение лучше осуществлять плавиковой и серной кислотами.

Разложение плавиковой кислотой применяется главным образом при анализе титанатов и титанониобатов редкоземельных металлов (см. также раздел «Ниобий и тантал»).

IV. ОТДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В ходе силикатного анализа титан частично выделяется с кремневой кислотой вследствие гидролиза; в присутствии перекиси водорода количество титана в осадке кремневой кислоты уменьшается. Оставшийся в растворе титан после разрушения перекиси водорода количественно выделяется с осадком полуторных окислов при их осаждении аммиаком, пиридином или гидролитическим путем.

Таким образом, по ходу анализа титан приходится отделять в основном от кремнезема и элементов, осаждаемых аммиаком.

По своим аналитическим свойствам титан стоит ближе всего к ниобию — поэтому методы отделения его в основном те же, что для ниобия и тантала (см. «Ниобий и тантал»).

От кремнезема титан отделяют растворением сплава (или остатка после обработки кислотами) в серной кислоте с перекисью водорода или в винной кислоте; иногда применяют также перевод кремнезема в водную вытяжку после щелочной плавки. Однако при этом методе трудно добиться количественного перехода кремнезема в щелочной раствор.

Основными методами отделения титана от железа являются осаждение железа сульфидом аммония в виннокислом растворе и электролизом на ртутном катоде. Как технический метод применяют также отделение тиосульфатом натрия. Следует заметить, что отделение титана от железа требуется только при полном анализе; объемному и колориметрическому определению титана железо не мешает.

От алюминия, фосфора и других элементов титан отделяют купфером или таннином. Вместе с титаном осаждаются цирконий, ниобий, тантал, ванадий. Отделение от этих элементов описано в соответствующих разделах. Двувалентное железо осаждается купфером только после окончания выделения титана.

Чаще всего, даже при неполном анализе, приходится отделять титан от хрома и ванадия; эти элементы переводят в щелочной раствор после сплавления руды с щелочами или перекисью натрия.

У. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНА

Определение титана выполняется почти всегда колориметрическими или объемными методами. Весовое определение, ввиду его длительности, в настоящее время применяется почти исключительно при полных анализах или при особо сложных сочетаниях элементов.

1. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА

В кислом растворе титан восстанавливается металлическим цинком или кадмием до трехвалентного и может быть оттитрован каким-либо окислителем. В присутствии железа в качестве окислителя применяют соль трехвалентного железа. Для одновременного определения в растворе трехвалентного титана и двувалентного железа В. С. Сырокоцкий [4] рекомендует проводить титрование четырехвалентным церием с применением двух индикаторов.

Определению мешают элементы, восстанавливаемые одновременно с титаном, — ванадий, хром, молибден, ниобий. От трех первых элементов титан отделяют сплавлением с едкими щелочами или карбонатами щелочных металлов и последующим выщелачиванием сплава водой. При малом содержании ванадия его можно титровать вместе с титаном и вводить поправку на содержание ванадия, учи-

тывая, что последний восстанавливается до двухвалентного и окисляется солью железа до четырехвалентного. Ниобий рекомендуется переводить в комплексный фторид, не восстанавливаемый водородом [6]. Для этого к раствору перед восстановлением следует добавить 0,5—1 г NaF и оставить стоять на 2 часа. Ф. Бишоф [5] предлагает восстанавливать титан порошком металлического железа; ниобий при этом не восстанавливается.

Титан восстанавливают либо жидкими амальгамами в специальном приборе, либо амальгамированным цинком или кадмием в редукторе. Восстановление проводят в серноокислом или солянокислом растворе. Ввиду низкого окислительно-восстановительного потенциала системы ($Ti^{4+}/Ti^{3+} = 0,04$ в) трехвалентный титан очень быстро окисляется кислородом воздуха; поэтому титрование следует проводить в атмосфере углекислого газа. В. С. Сырокомским [4] показано, что добавление сульфата натрия (аммония) или уксусной кислоты повышает окислительно-восстановительный потенциал системы Ti^{4+}/Ti^{3+} на 0,2—0,3 в; в этих условиях трехвалентный титан окисляется настолько медленно, что можно вести титрование без применения углекислого газа.

По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, при этом получают удовлетворительные результаты, если установка титра проводится в тех же условиях.

Ход анализа. Разложение пробы и подготовка раствора. Титаномagnetиты, в особенности при высоком содержании железа, разлагают концентрированной серной кислотой. Избыток кислоты выпаривают, и образовавшиеся сульфаты растворяют в разбавленной серной кислоте (1:10). Нерастворимый остаток сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в серной кислоте (1:20), и испытывают раствор на титан перекисью водорода. При отсутствии титана раствор отбрасывают; в присутствии титана его присоединяют к основному раствору или же определяют титан отдельно колориметрическим методом.

Разложение достигается быстрее сплавлением с пиросульфатом калия; этот метод особенно рекомендуется для рутила и вообще для руд с высоким содержанием титана. В присутствии хрома или ванадия сплавляют пробу с перекисью натрия или содой и селитрой. Сплав выщелачивают водой и, если сплавление велось с перекисью натрия, кипятят раствор для разрушения перекиси или добавляют карбонат аммония и нагревают на плитке до удаления аммиака, после чего фильтруют. Нерастворимый остаток растворяют в серной кислоте (5:100); если остаток растворяется не полностью, его сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия, сплав растворяют в 5% H_2SO_4 и раствор присоединяют к основному.

Восстановление жидкими амальгамами. Аппарат для восстановления изображен на рис. 1, где А — воронка для вливания раствора емкостью около 10 мл, В — делительная воронка емкостью 150—200 мл, имеющая отводную трубку для газов D.

Сосуд *С* емкостью 15—20 мл соединен с нижним отверстием воронки *В* посредством трубки *Е*, снабженной зажимом *е*.

Сосуд *С* и трубку *Е* наполняют свежeproкипяченной водой так, чтобы в воронку *В* попало около 1 мл воды. Сжиманием трубки *Е* полностью удаляют все пузырьки воздуха из сосуда *С*. Через воронку *А* вливают 100—200 г амальгамы и анализируемый раствор (соляно- или сернистый), к которому добавлено 3—5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Объем раствора не должен превышать 50—60 мл. Через трубку *Д* током углекислого газа вытесняют воздух из сосуда *В*, закрывают краны и встряхивают смесь; при этом цвет раствора переходит в фиолетовый. Для полного восстановления при энергичном встряхивании требуется 10—15 мин.

Открывая кран и сжимая трубку *Е*, переводят амальгаму в сосуд *С*, причем из него вытесняется вода, которая промывает по пути амальгаму; таким образом отделяют всю амальгаму от раствора. К раствору прибавляют через воронку *А* 3—5 мл раствора KSCN и титруют 0,1 н. раствором железозаммонийных квасцов до появления красного окрашивания роданида железа.¹ Нужно иметь в виду, что к концу реакция замедляется; поэтому после прибавления каждой капли следует выждать несколько секунд. Окраска должна сохраняться в течение 1—2 мин.

1 мл 0,1 н. раствора соли железа соответствует 0,00479 г Ti или 0,00799 г TiO_2 .

При рядовых анализах можно не пропускать углекислого газа и вести восстановление в делительной воронке, к нижнему концу которой присоединена пробирка для спуска амальгамы, как в аппарате Сомейя. В этих случаях рекомендуется устанавливать титр раствора соли железа в тех же условиях.

Восстановление в редукторе [4]. Основную массу титана предварительно восстанавливают цинком или кадмием, после чего раствор пропускают через редуктор для окончания восстановления.

Раствор, полученный описанным выше способом, помещают в стакан, выпаривают до объема 75 мл, закрывают стакан часовым стеклом и прибавляют небольшими порциями порошковатый металлический кадмий или амальгамированный цинк, пока жидкость не окрасится в фиолетовый цвет. Для окончания восстановления раствор помещают в редуктор и оставляют стоять в течение 10—15 мин.; затем спускают жидкость и промывают редуктор разбавленной кислотой. Восстановленный раствор собирают в коническую

¹ Более четкий переход получается, если в качестве индикатора применять раствор метиленовой сини.

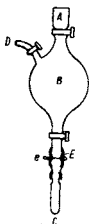


Рис. 1. Аппарат для восстановления жидких амальгам

колбу емкостью 500—700 мл и титруют в токе углекислого газа раствором железо-аммонийных квасцов, как описано выше (стр. 750).

Редуктор перед употреблением активируют, пропуская через него 3—4 раза серную кислоту (5:100) порциями по 20—25 мл. После восстановления редуктор промывают таким же образом.

При обоих методах необходимо ставить холостой опыт, восстанавливая и титруя равный объем кислоты той же концентрации и в тех же условиях. Полученную поправку вычитают из объема раствора железо-аммонийных квасцов, затраченного на титрование.

Опыт работы в производственных лабораториях показывает, что восстановление в кадмиевом редукторе дает хорошие результаты, тогда как с цинковым редуктором результаты не всегда устойчивы.

Центральной лабораторией Уральского геологического управления рекомендуется следующий ход анализа, проверенный многолетней практикой.

Восстановление проводят в горячем солянокислом растворе (1:9). При этом применяют более широкий редуктор чем обычно (внутренний диаметр около 4 см, высота столба цинка около 25 см), с тем чтобы после вливания восстанавливаемого раствора и промывных вод (100—150 мл) над металлом оставался слой жидкости не более 2—3 см. Перед работой редуктор активируют пропусканием горячей воды, а затем соляной кислоты (1:9), после чего вливают горячий раствор пробы в соляной кислоте (1:9) и оставляют на 10—15 мин. Затем раствор быстро выпускают в колбу, наполненную углекислым газом, и промывают редуктор горячей соляной кислотой (1:9), не прекращая тока углекислого газа во время сливания раствора и титрования. Восстановленный раствор оттитровывают раствором соли трехвалентного железа.

Преимущества работы с солянокислыми растворами заключаются в том, что величина поправки на холостой опыт значительно меньше; кроме того, при работе с сернокислыми растворами цинк часто всплывает кверху.

Для амальгамирования применяют обычный гранулированный цинк с диаметром зерен 5—6 мм.

Реактивы

1. *Раствор железо-аммонийных квасцов.* Растворяют 49 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 1 л H_2SO_4 (1:10). При отсутствии соли трехвалентного железа можно применить соль Мора, для чего 39 г $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л H_2SO_4 (1:10) и окисляют раствором перманганата калия, прибавляя последний до появления слабо-розового окрашивания. Для установки титра восстанавливают железо цинком и титруют бихроматом калия (стр. 303). Лучше установить титр раствора соли железа по титановой руде с известным содержанием титана или по навеске чистой двуокиси титана в тех же условиях, как при анализе пробы.

2. *Индикатор* — 40% раствор роданида калия (аммония) или раствор 0,02 г метиленовой сини в 100 мл воды.

Редуктор и работа с ним

Редуктор (рис. 2) представляет собой стеклянную трубку длиной 25—30 см с внутренним диаметром 1,8—2,0 см. В верхней части трубка имеет расширение в виде стаканчика или шарика емкостью около 75 см³. В нижней части трубка

сужена и снабжена стеклянным краном (как бюретка). Приемником служит коническая колба или колба Бузена. Трубка редуктора должна доходить почти до дна приемника. Если восстановленный раствор легко окисляется воздухом, колбу Бузена закрывают пробкой с двумя отверстиями; через одно из них проходит трубка редуктора (при титровании заменяется бюреткой), через другое —

трубка, подающая углекислый газ. Если приемником служит простая коническая колба, ее закрывают пробкой с тремя отверстиями.

В нижнюю часть редуктора помещают продырявленную фарфоровую пластинку или несколько стеклянных шариков, на которые накладывают слой стеклянной ваты; еще лучше применять пористую стеклянную пластинку. Назначение этого фильтра — задерживать твердые частицы металла при пропускании раствора. На фильтрующий слой помещают столбик металла-восстановителя. Обычно применяют металлический кадмий или амальгамированный цинк в зернах диаметром 0,6—2 мм.

Для зарядки редуктор наполняют дистиллированной водой, а затем осторожно всыпают металл, следя за тем, чтобы в слой металла не попали пузырьки воздуха. Высота слоя металла 20—25 см.

Редуктор всегда держат наполненным водой; ни при стоянии, ни во время работы верхний слой металла не должен обнажаться.

Если редуктор долго стоял без употребления, перед работой пропускают через него серную кислоту (1:20) порциями по 20—30 мл для растворения пленки окислов или основных солей, которая может образоваться на поверхности металла. Каждая новая порция раствора вливается, когда над поверхностью металла еще остается 2—3 см жидкости.

Испытуемый раствор пропускают через редуктор со скоростью вытекания 3—4 мл в 1 мин. После пропускания раствора редуктор промывают серной кислотой (1:20) 3—4 раза, не давая уровню жидкости опускаться до поверхности

металла. Затем редуктор промывают водой и закрывают пробкой для защиты от пыли.

Перед вливанием испытуемого раствора (после промывания) ставят холодильник, пропуская через редуктор то же количество кислоты.

Приготовление металлического губчатого кадмия

Губчатый кадмий готовят электролизом насыщенного раствора сульфата кадмия, слегка подкисленного серной кислотой. В качестве электродов применяют платиновые пластинки. Для приготовления больших количеств губчатого кадмия можно использовать в качестве анода пластинку или палочку металлического кадмия [4]. Электролиз ведется при плотности тока на катоде 3 а/см².

Приготовление амальгамированного цинка

Продажный гранулированный цинк измельчают, просеивают через сито и отбирают зерна диаметром 0,6—2 мм. Цинк хорошо измельчается, если его предварительно прогреть при температуре около 200° в течение 4—6 час. и затем высыпать в большой объем холодной воды [4].

Цинк амальгируют обработкой раствором сулемы, для чего 200 г Zn всыпают в 200 мл 2% раствора $HgCl_2$, перемешивают в течение 5—6 мин. и промывают декантацией горячей водой. Амальгамированный цинк следует хранить под водой.

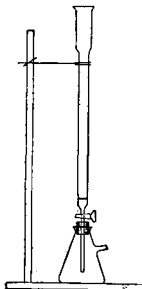


Рис. 2. Редуктор

Приготовление цинковой амальгамы

3 г чистого Zn нагревают на водяной бане с 100 г Hg и небольшим количеством разбавленной серной кислоты, затем охлаждают, тщательно промывают амальгаму водой и отделяют в делительной воронке от всех плавающих по ней твердых веществ. Твердый конгломерат цинка и ртути сохраняют; его можно прибавить к бывшей в употреблении амальгаме, когда содержание цинка в ней становится слишком малым.

Амальгама висмута готовится так же, но вместо серной кислоты берется разбавленная соляная.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА

Наибольшее распространение имеет метод, основанный на реакции титана с перекисью водорода. Из других методов следует отметить определение с хромотроповой кислотой, дающей красно-бурое окрашивание при добавлении к кислому раствору титана. Реакция более специфична, чем при перекисном методе; однако ее нельзя считать достаточно изученной [2].

Определение титана с перекисью водорода основано на образовании в кислом растворе соединения, окрашенного в желтый цвет. Определению мешает присутствие ванадия, молибдена и хрома, дающих окраску с перекисью водорода; сильнее всего сказывается влияние ванадия. Окраска молибдена значительно слабее титановой. Хроматы дают с перекисью быстро исчезающую яркосинюю окраску, причем хром восстанавливается до трехвалентного; окраска влияет только при высоком содержании хрома и визуальном определении. От всех этих элементов титан может быть отделен щелочной плавкой, причем они переходят в водную вытяжку.

Окрашенные ионы (железо, никель, кобальт) мешают определению. На практике чаще всего приходится считаться с присутствием железа. Для обесцвечивания окрашенных растворов железо связывают в комплекс фосфорной кислотой.

Соли щелочных металлов также влияют на окраску; если раствор содержит их в большом количестве, следует добавлять сульфат калия (или натрия) и к стандартному раствору.

Из анионов больше всего мешает определению фтор, полностью уничтожающий окраску перекисного соединения титана. Фосфорная и щавелевая кислоты ослабляют окраску; поэтому нужно прибавлять такие же количества их к стандартному раствору.

Определение может быть проведено путем сравнения окрасок в колориметре или фотоколориметрическим путем. Для очень малых количеств (сотые доли процента), по опыту лаборатории ВСЕГЕИ, наиболее надежные результаты дает колориметрическое титрование.

Визуальным путем лучше всего сравнивать окраски растворов, содержащих 2—5 мг TiO_2 в 100 мл. Если окраска слишком интенсивна, применяют большее разбавление. Так как окраска строго подчиняется закону Бера, фотоколориметрическим путем можно с достаточной точностью определять высокие содержания титана (более 10%).

Ход анализа. В присутствии ванадия или больших количеств хрома и молибдена эти элементы отделяют сплавлением пробы со щелочами и извлечением сплава водой; в их отсутствие пробу разлагают кислотами или сплавлением с пиросульфатом (стр. 653). Если проба разлагалась с применением плавиковой кислоты, должно быть обеспечено удаление малейших следов фтора. При полном анализе для определения титана обычно используют часть раствора после определения кремнезема, закиси железа или дополнительного кремнезема (стр. 83).

К раствору прибавляют столько серной кислоты, чтобы содержание ее составило 5—10%, добавляют 2—3 мл 3% H_2O_2 и доводят водой до определенного объема. Если раствор окрашен слишком интенсивно, его разбавляют 5% раствором H_2SO_4 или отбирают часть раствора и разбавляют ее (до определенного объема) 5% H_2SO_4 .

Определение с помощью колориметра. В один из стаканчиков колориметра помещают испытуемый раствор, в другой — стандартный, близкий по интенсивности окраски. Уравнивают окраски и записывают показания шкалы. Измерение надо повторить 2—3 раза и взять среднее.¹

Расчет производят по формуле

$$\% \text{TiO}_2 = \frac{Th_{\text{ст}} V_{100}}{100 h_{\text{ра}}} = \frac{Th_{\text{ст}} V}{h_{\text{ра}} a}$$

где T — количество TiO_2 в 100 мл испытуемого раствора;

$\frac{T}{100}$ — количество TiO_2 в 1 мл;

$h_{\text{ст}}$ — высота столбика стандартного раствора;

$h_{\text{ра}}$ — высота столбика испытуемого раствора;

V — объем испытуемого раствора;

a — навеска

Колориметрическое титрование. При очень малом содержании титана (сотые доли процента) раствор выпаривают до возможно меньшего объема и помещают в стаканчик. В другой такой же стаканчик вводят те же количества реактивов, которые вводились при подготовке растворов. В оба стаканчика прибавляют одинаковые количества перекиси водорода и уравнивают объемы 5% H_2SO_4 , после чего титруют из бюретки стандартным раствором соли титана, содержащим 2—4 мг TiO_2 в 100 мл, до одинаковой окраски.

Фотоколориметрическое определение. Определение производится при синем светофилтре с максимумом пропускания 420—450 $m\mu$. Калибровочную кривую строят по раствору, содержащему примерно те же количества кислоты, солей и т. д., что и данная серия проб.

¹ При производстве серийных анализов необходимо непосредственно перед колориметрированием добавить к растворам по капле перекиси водорода. Ошибки, вызванные ослаблением окраски из-за разложения перекиси, довольно часты.

Следует помнить, что многие образцы перекиси водорода легко разлагаются; поэтому как при построении калибровочной кривой, так и при самом определении перед измерением следует добавлять 1—2 капли H_2O_2 . Большого избытка перекиси водорода следует избегать, чтобы не получалось пузырьков кислорода на стенках кюветы.

Приготовление стандартного раствора

Навеску многократно перекристаллизованного и высушенного K_2TiF_6 ,¹ отweighающую 0,2000 г TiO_2 , помещают в платиновую чашку, прибавляют 100 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают почти досуха. По охлаждении обмывают стенки чашки водой, добавляя еще серную кислоту и снова выпаривают. Для полного удаления фтора повторяют эту обработку еще раз. Полученный остаток растворяют в небольшом количестве концентрированной серной кислоты и разбавляют до 100 мл холодной 5% H_2SO_4 , содержащей немного перекиси водорода. 1 мл такого «запасного» раствора содержит 0,002 г TiO_2 .

Титр раствора следует проверить весовым путем, для чего берут порцию 10—20 мл и осаждают титан аммиаком или купфером после разрушения перекиси водорода нагреванием или добавлением восстановителя. Разбавленным «запасного» раствора 5% H_2SO_4 получают стандартный раствор нужной концентрации. Обычно готовят растворы, содержащие 0,002—0,005 г TiO_2 в 100 мл.

Можно также исходить из двуокиси титана, для чего навеску 0,2 г TiO_2 сплавляют с 10-кратным количеством пиросульфата калия. Сплав выщелачивают 10% H_2SO_4 , содержащей перекись водорода, а несплавившийся остаток отфильтровывают. Раствор доводят до 100 мл 10% H_2SO_4 и определяют его титр, как указано выше. Вместо сплавления можно применить растворение двуокиси титана в смеси плавиковой и серной кислот с многократным выпариванием, как указано для K_2TiF_6 . Так же растворяют навеску, если исходят из сульфата титана.

Если анализируемый раствор содержит фосфорную кислоту, щавелевую кислоту или значительное количество солей щелочных металлов, при разбавлении стандартного раствора к нему добавляют те же количества солей или кислот, которые содержатся в растворе пробы.

3. ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА

Как указывалось выше, весовой метод определения титана применяют почти исключительно при полных анализах минералов, когда взвешивают осадки, отделяемые по ходу анализа.

Титан всегда определяют в виде двуокиси, получаемой прокаливанием осадков, выделенных аммиаком, таннином или купфером. Прокаливание лучше вести в фарфоровых или кварцевых тиглях, так как в платиновых тиглях двуокись титана может частично восстановиться (осадок сереет).

Если прокаленный осадок от аммиака велик, следует обработать его, для очистки от адсорбированных солей, несколькими миллилитрами разбавленной азотной кислоты при слабом нагревании в течение 15—20 мин., затем добавить аммиак до запаха, отфильтровать и снова прокалить в том же тигле.

VI. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ ТИТАНОВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

При достаточном количестве материала лучше сначала определить из отдельной навески общее содержание железа и титан; это позволит ориентироваться в последующем выборе метода анализа.

¹ При 105—110° K_2TiF_6 теряет кристаллизационную воду.

Рутил и другие окислы титана

Эти минералы разлагают сплавлением с пиросульфатом калия, так как действительно кислот рутил поддается с большим трудом. Сплавы растворяют в 5% H_2SO_4 , содержащей перекись водорода, или в винной кислоте и отделяют кремнезем и другие примеси; если остаток значителен, сплавление повторяют. Техника сплавления и растворения сплава описана в разделе «Ниобий и тантал».

Растворение сплава в серной кислоте в присутствии перекиси водорода описано на стр. 657.

При высоком содержании титана можно сначала выделить большую часть его гидролитическим путем. Для этого раствор нейтрализуют аммиаком, пока окраска не начнет бледнеть, добавляют 10 мл 3% H_2O_2 , разбавляют водой до 500—600 мл и оставляют на горячей водяной бане. По мере разрушения перекиси водорода титановая кислота постепенно выпадает в осадок. Отделение при этом происходит неполное, но осадок получается легко фильтрующийся и более свободный от примесей. Если железа в пробе относительно много, лучше испытать осадок на его содержание сульфидом аммония в виннокислом растворе; обычно этот осадок железа почти не содержит. Остаток титана доосаживается аммиаком вместе с железом, алюминием и пр. Осадок переосаживают, прокаливают и взвешивают. В фильтрате определяют обычными методами кальций и магний.

Прокаленный осадок переводят в раствор сплавлением с пиросульфатом калия или нагреванием с плавиковой и серной кислотами и выделяют железо сульфидом аммония в виннокислом растворе, а титан — купферомом. В фильтрате от купферового осадка определяют алюминий. Выполнение всех операций разложения, осаждения сульфидом аммония, купферомом и т. д. описано в разделе «Ниобий и тантал».

Растворение сплава в винной кислоте применяют в том случае, если в начале анализа нужно отделить железо. Для этого сплав растворяют в винной кислоте и после отделения кремнезема осаждают железо сульфидом аммония. Титан (вместе с ниобием, танталом, цирконием) выделяют из фильтрата купферомом. Метод описан в разделе «Ниобий и тантал» (стр. 663).

В тех случаях, когда железо и титан определены из отдельных навесок, в купферовом осадке определяют только ниобий, тантал и цирконий (если спектральный анализ показал их присутствие).

Следует иметь в виду, что рутил нередко содержит олово. Олово выделяют в виннокислом растворе вместе с кремнеземом (стр. 659).

Титанистые железняки и титаномagnetиты

Титанистые железняки большей частью содержат хром и ванадий. В этих случаях навеску разлагают сплавлением с содой и селитрой в платиновом тигле или с едким натром и перекисью натрия

в никелевом тигле. Из этой навески определяют хром, ванадий, железо и титан. Хром и ванадий переходят в водную вытяжку, в которой их определяют колориметрическим методом. Если применялось сплавление с едкой щелочью и перекисью натрия, водную вытяжку перед фильтрованием либо кипятят для разрушения перекиси, либо насыщают углекислым газом (или добавляют карбонат аммония и нагревают), чтобы связать свободную щелочь; в противном случае часть титана переходит в раствор.

Нерастворимый остаток растворяют в серной или соляной кислоте, раствор доводят до определенного объема и делят пополам: в одной половине определяют титан, в другой — железо. Можно вести сплавление с содой и селитрой или с щелочами в железных тиглях; в этом случае железо определяют из отдельной навески.

Навеску для определения кремнезема, алюминия, кальция, магния и др. разлагают нагреванием с серной кислотой и сульфатом калия. Многие титаномагнетиты разлагаются соляной кислотой; в этом случае сплавливают остаток после разложения кислотами. Дальнейший ход анализа такой же, как для рутила. Хром и ванадий осаждают аммиаком вместе с другими элементами.

При сплавлении с содой и селитрой в платиновом тигле все основные компоненты можно определить из одной навески. Для полного перехода алюминия в водную вытяжку сплавление и выщелачивание сплава водой следует повторить. В соединенных вытяжках определяют хром в виде хромата, затем подкисляют раствор и выделяют кремневую кислоту выпариванием; в фильтрате определяют колориметрически ванадий, затем осаждают аммиаком алюминий.

Следует иметь в виду, что ванадий будет количественно осажден с гидроокисью алюминия только в том случае, если содержание последнего превышает содержание ванадия не менее чем в 10 раз; поэтому содержание ванадия в осадке надо определить отдельно и внести поправку в результаты, полученные для алюминия.

Нерастворимый остаток после водной вытяжки переводят в раствор и осаждают железо и титан (тантал, ниобий, цирконий) аммиаком. Если железо определяется из этой же навески, после отделения ниобия и тантала таннином его выделяют сульфидом аммония в виннокислом растворе. В том случае, когда железо определяется из отдельной навески, таннином выделяют ниобий и тантал, а в фильтрате, после разрушения таннина, определяют цирконий фениларсоновым или фосфатным методом. Содержание титана определяют по разности.

Титанаты и титаносиликаты (перовскит, сфен и др.)

Эти минералы нередко содержат небольшие количества ниобия и тантала, редких земель и циркония. Анализ можно проводить по следующей схеме.

Навеску 0,5 г разлагают серной кислотой или смесью серной кислоты и сульфата аммония (стр. 654). Разложенную массу растворяют в 40—50 мл 2—3% H_2O_2 . В присутствии кальция и редких земель растворение идет медленно, но периодическим перемешиванием может быть ускорено. После растворения отстоявшийся прозрачный раствор отфильтровывают. Если нерастворимый остаток велик или в нем имеются неразложившиеся частицы минерала, его еще раз обрабатывают при нагревании небольшим количеством серной кислоты и растворяют в перекиси водорода. Затем нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают 1% H_2SO_4 , содержащей 2—3 мл 30% H_2O_2 в 100 мл раствора, и определяют кремнезем, свинец и барий.

В фильтрате осаждают аммиаком титан, железо, ниобий и тантал, редкие земли и др. Осадок растворяют в соляной кислоте и переосаждают аммиаком. Если осадок полностью не растворяется, на это не следует обращать внимания, так как отделяемые элементы — щелочноземельные металлы и магний — растворяются полностью. Осадок промывают 2% раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, высушивают, прокаливают в платиновом тигле и взвешивают сумму окислов титана, ниобия, тантала, редких земель, железа и алюминия.

Прежде всего определяют редкие земли. Для этого осадок в тигле смачивают водой, прибавляют 3—5 мл HF , закрывают тигель крышкой и слабо нагревают до растворения окислов. Осадок фторидов редкоземельных металлов отфильтровывают, промывают разбавленной плавиковой кислотой, переводят в сульфаты, затем в оксалаты (стр. 732) и определяют сумму редких земель и тория.

Фтористоводородный фильтрат выпаривают с серной кислотой и выделяют ниобий и тантал танниновым методом (стр. 669). В танниновом фильтрате осаждают купферомом титан, цирконий и железо. Осадок прокаливают, взвешивают, переводят в виннокислый раствор и отделяют железо сульфидом аммония. В фильтрате снова выделяют титан и цирконий купферомом и определяют цирконий фениларсоновым или фосфатным методом. Содержание титана определяют по разности.

Необходимо отметить, что в танниновом фильтрате от ниобия и тантала железо не вполне количественно осаждается купферомом, возможно за счет частичного восстановления его таннином; оставшиеся небольшие количества железа попадают в осадок алюминия, где их следует учитывать.

В фильтрате после осаждения железа, титана и циркония купферомом осаждают алюминий без разрушения органических веществ или после их разрушения (стр. 667). Лучше выделять алюминий аммиаком после разрушения органических веществ, так как при этом может быть определен марганец, который мог попасть в осадок гидроокисей при первом осаждении аммиаком (это осаждение проводилось в присутствии перекиси водорода).

Кальций, стронций, магний и частично марганец определяют обычными методами в фильтрате после первого осаждения аммиаком; здесь же можно определить и щелочные металлы.

Прокаливание осадка гидроокисей перед выделением редких земель не обязательно. Фториды редких земель можно выделять обработкой осадка гидроокисей плавиковой кислотой. Однако предварительное прокаливание удобно, так как позволяет избежать смывания объемистого осадка гидроокисей в платиновую чашку; кроме того, взвешивание окислов перед разделением полезно для контроля.

Титаноинобаты и титанаты редкоземельных элементов

Эти минералы анализируют по фторидной или оксалатной схеме, описанным в разделе «Ниобий и тантал».

Титансодержащие породы с высоким содержанием кремнезема

Кремневую кислоту определяют из отдельной небольшой навески сплавлением с содой, растворением сплава в соляной кислоте и выпариванием (стр. 81). При разбавлении водой остатка после выпаривания добавляя перекишь водорода. Если титана много и при отделении кремневой кислоты наблюдается сильный гидролиз, лучше осадок кремневой кислоты, содержащий титан, еще раз сплавить и разложить сплав кислотой. Дальнейший анализ ведется так же, как силикатный. В осадке от аммиака определяют титан объемным или колориметрическим методом.

Определения из отдельных навесок

Закисное железо. Титановые силикаты разлагают плавиковой и серной кислотами, как обычные силикаты (стр. 314). Титанистые железняки разлагают серной кислотой (1:1) в запаянной трубке под давлением (стр. 389), если они не разлагаются плавиковой и серной кислотами. Некоторые минералы с большим содержанием титана не разлагаются и этим методом. В этом случае можно разлагать их сплавлением с кислым фторидом калия в токе углекислого газа.

Эту операцию удобно проводить в той же платиновой колбочке, в которой производится разложение силикатов (стр. 314). Начинать сплавление надо над слабым пламенем, постепенно повышая температуру до темнокрасного каления. Время сплавления указать трудно — оно устанавливается опытом. Важно дать прореагировать кислой соли при невысокой температуре; только после этого можно усилить нагрев. Сплав охлаждают в струе углекислого газа, быстро вливают прокипяченную воду, подкисленную серной кислотой, и дают раствориться, продолжая пропускать углекислый газ, после чего титруют железо перманганатом калия.

Фосфор. Навеску разлагают сплавлением с едкими щелочами или содой, сплав выщелачивают водой. При значительном содержании фосфора сплавление следует повторить.

Если руда разлагается соляной кислотой (титаномagnetиты), нерастворимый в кислоте остаток сплавляют с содой или едкой щелочью, сплав выщелачивают водой и вытяжку присоединяют к основной. При разложении кислотами часть фосфора может остаться в нерастворимом остатке в виде труднорастворимых фосфатов титана.

Дальнейший анализ описан в разделе «Железо и его руды» (стр. 321).

Ванадий. Если содержание ванадия не превышает сотых долей процента, с ним можно не считаться при определении титана объемным или колориметрическим методом. В этих случаях ванадий определяют из отдельной навески.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А. К., Волкова А. И. Зав. лаб., № 5, 518 (1952).
2. Горюшина В. Г. Зав. лаб., № 3, 300 (1953).
3. Ляликов В. А., Сакунов В. И., Ткаченко Н. С. Анализ железных и марганцевых руд. Металлургиздат, 1954.
4. Сырокомский В. С. Методы анализа железных и марганцевых руд. Металлургиздат, 1950.
5. Bischoff F. Z. anal. Chem. **130**, 195 (1950).
6. Winterstein Cr. Z. anal. Chem., **119**, 385 (1940).

ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ¹

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Название «редкий элемент» удерживается за цирконием лишь по традиции, — правильнее было бы называть его рассеянным элементом. Новейшими геохимическими подсчетами доказано, что циркония в земной коре несколько больше, чем меди или свинца. Цирконий очень распространен в качестве второстепенной составной части многих силикатов, но типичные циркониевые минералы, в которых он является главной составной частью, встречаются действительно редко. Из основных циркониевых минералов отметим следующие.

Бадделейт и *бразилит*, по составу представляющие собой почти чистую двуокись циркония. Бразилит содержит часто примесь циркона и других силикатов циркония.

Циркон (минерал, от которого элемент цирконий получил свое название) представляет собой ортосиликат циркония, изоморфный с рутилом, торитом и касситеритом. Встречаются разновидности циркона различного цвета — бесцветные, светлорозовые, бурые, зеленые и черные. Теоретический состав ортосиликата: 66,99% ZrO_2 и 33,01% SiO_2 . Состав уральских цирконов мало отличается от теоретического; общее содержание в них второстепенных компонентов редко превышает 2—3%.

Малакон и *циртолит* — разновидности циркона, содержащие 2—12% воды и несколько большее количество второстепенных компонентов (TiO_2 , ThO_2 , UO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , MnO и редкие земли).

Эвдиалит $(Na, Ca)_6ZrSi_6O_{17}(O, OH, Cl)_7$ и *эвколит* — разновидности эвдиалита, обогащенные закисью железа. Содержат также стронций, редкоземельные элементы, титан, ниобий. В отличие от других циркониевых минералов легко разлагаются кислотами.

Гафний постоянно сопровождает цирконий и в некоторых циркониевых минералах составляет до $\frac{1}{5}$ от содержания циркония. В уральских цирконах гафний составляет около 2% от содержания циркония. Самостоятельные гафниево-минералы пока не найдены.

¹ При составлении настоящего раздела использована соответствующая глава первого издания, написанная Л. Э. Шарловым.

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Аммиак, едкие щелочи и сульфид аммония осаждают белые студенистые гидроокиси циркония и гафния, не растворимые в избытке реагента и при кипячении или нагревании легко переходящие в хорошо фильтрующуюся форму. Осажденная при нагревании гидроокись циркония трудно растворима в разбавленных кислотах и довольно легко в концентрированных. При долгом кипячении $Zr(OH)_4$ переходит в так называемую метациркониевую кислоту $ZrO(OH)_2$, близкую по свойствам к метаоловянной кислоте. При осторожном прибавлении щелочи к раствору, содержащему цирконий и гафний, сначала осаждается преимущественно гидроокись циркония. Применяя метод дробного осаждения, можно получить препарат циркония, почти свободный от гафния.

Карбонат аммония осаждает белый осадок основного карбоната циркония (гафния), который легко растворяется в избытке реагента, но выпадает из раствора при кипячении.

Карбонаты щелочных металлов также осаждают основные карбонаты циркония и гафния, растворяющиеся в концентрированных растворах осадителей и мало растворимые в разбавленных (2 н.) растворах. Из таких растворов цирконий можно снова выделить, прибавив горячую воду и аммиак.

Уксуснокислые и янтарнокислые соли циркония и гафния при кипячении гидролизуются, образуя легкофильтрующиеся осадки основных солей. При кипячении растворов солей циркония и гафния с тиосульфатом натрия образуется осадок, состоящий из гидроокиси, смешанной с серой.

Фосфаты осаждают белый осадок фосфата циркония, не растворимый в разбавленных минеральных кислотах. Этой реакцией пользуются для количественного отделения циркония от железа, алюминия, титана; последний удерживают в растворе прибавлением перекиси водорода.

Иодаты в азотнокислом растворе осаждают белый объемистый осадок иодата циркония. Растворимость осадка выше растворимости соответствующего соединения церия. Осаждение в виде иодата с успехом применяется для отделения циркония от алюминия. Иодатный метод предложен также для количественного определения циркония [7].

Фениларсоновая кислота осаждает цирконий и гафний в виде объемистого осадка фениларсенатов даже в присутствии соляной кислоты. Эта реакция очень удобна для отделения циркония и гафния от железа, алюминия, редкоземельных элементов, тория и титана; последний удерживается в растворе перекисью водорода. Серная кислота, если она присутствует в количестве большем чем 10% (по объему), мешает полноте осаждения.

Мышьяковая кислота и ее соли осаждают в солянокислом растворе арсенаты циркония и гафния.

Миндальная и фталевая кислоты и их производные осаждают цирконий из солянокислых растворов. Реакция специфична для циркония и используется для его количественного определения.

Танин из растворов, содержащих оксалаты, осаждает цирконий в нейтральной или слабоаммиачной среде. В солянокислом растворе, при отсутствии серной кислоты, цирконий количественно осаждается танином (стр. 650).

Селенистая кислота осаждает в умереннокислых растворах цирконий и гафний в виде основных селенитов, которые при кипячении в присутствии избытка реактива переходят в кристаллические нейтральные селениты. Подобную реакцию дает также титан, поэтому его приходится удерживать в растворе перекисью водорода. Симпсон и Шумб [10] разработали на основе реакции взаимодействия селенистой кислоты с цирконием и гафнием способ отделения этих элементов от алюминия, железа, титана и редкоземельных элементов включая торий.

Купферон на холоду осаждает цирконий в сернокислом и солянокислом растворах даже в присутствии винной кислоты, что представляет большое преимущество. Эта реакция дает возможность отделить цирконий и гафний от алюминия, но не от титана, тория и редкоземельных элементов, полностью или частично осаждаемых купфероном в этих же условиях.

Плавиковая кислота лишь из концентрированных растворов солей циркония и гафния осаждает объемистый осадок, растворимый в избытке осадителя (и в растворах фторидов). Обработка плавиковой кислотой представляет основной метод отделения редкоземельных элементов и тория от циркония и гафния, остающихся в растворе.

Щавелевая кислота и *оксалат аммония* осаждают цирконий в солянокислом и азотнокислом растворах. Осадок растворим в избытке осадителя. В сернокислых растворах выпадения оксалата циркония не происходит, так как в этих растворах цирконий образует прочный комплексный анион $[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$.

Сульфат калия, прибавленный в виде концентрированного раствора, постепенно осаждает на холоду цирконий в виде двойной соли циркония и калия, не растворимой в насыщенном растворе сульфата калия и растворимой в горячей разбавленной соляной кислоте. Соответствующие соли натрия и аммония растворимы.

Перекись водорода (30%) осаждает из слабокислого раствора сульфата циркония объемистый осадок гидрата перекиси, отвечающий эмпирической формуле $\text{Zr}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; при взаимодействии с соляной кислотой этот осадок выделяет хлор.

Гидрат перекиси циркония обладает кислотными свойствами и образует соли щелочных металлов. Растворы этих солей на холоду довольно устойчивы; поэтому перекись водорода препятствует осаждению циркония и гафния щелочами. Если такое осаждение необходимо произвести из раствора, содержащего перекись (например из раствора, образующегося при обработке водой щелочного

сплава, содержащего перекись натрия), его необходимо прокипятить для разрушения перекиси.

Соляная кислота может быть использована для открытия циркония следующим образом. Цирконий осаждают на холоду аммиаком, осадок отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте, раствор выпаривают почти досуха и прибавляют к нему по каплям концентрированную соляную кислоту. При этом выпадают характерные тонкие шелковистые нити хлористого цирконила $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

Нерастворимость хлористого цирконила $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в концентрированной соляной кислоте может быть использована также для удаления главной массы циркония при полных анализах минералов, богатых цирконием.

Солянокислые растворы циркония оставляют на куркумовой бумаге (после выпаривания на водяной бане) коричневое пятно. Титан дает такую же реакцию.

По своему отношению к реагентам соединения гафния чрезвычайно близки к соответствующим соединениям циркония. В настоящее время не существует ни одной четкой аналитической реакции, позволяющей отделить эти элементы друг от друга. Описываемые в литературе аналитические реакции для циркония полностью относятся и к гафнию. Продажные препараты циркониевых солей обычно содержат несколько процентов гафния.

Гафний может быть отделен от циркония дробной кристаллизацией фтороцирконата и фторогафниата калия (гафний концентрируется в маточных растворах) или дробным осаждением фосфатов и арсенатов. Растворимость фосфатов и арсенатов гафния меньше, чем растворимость соответствующих солей циркония [37].

В последнее время разрабатываются методы разделения циркония и гафния, основанные на применении органических реагентов в неводных растворах или на использовании реакций ионного обмена [3, 5, 29]. Содержание гафния может быть также определено методами количественного рентгеноспектрального анализа.

Большая разница в атомных весах циркония и гафния может быть использована для приближенной оценки содержания гафния в циркониевых минералах. Для этого определяется отношение веса прокаленной окиси либо к весу соответствующего ей количества сульфата или селенита [37], либо к весу соли бромоминдальной кислоты [3, 29].

III МЕТОДЫ ПЕРЕВЕДЕНИЯ В РАСТВОР ЦИРКОНИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ ЦИРКОНИЙ

При разложении пород, содержащих цирконий, необходимо учитывать трудную растворимость фосфата циркония. Если порода содержит фосфаты, цирконий оказывается в нерастворимых остатках. В таких случаях обычно переводят фосфаты в водную вытяжку сплава со щелочами или карбонатами щелочных металлов.

Разложение кислотами. Соляная кислота разлагает эдналит и эвколит; большинство минералов циркония при этом не разлагается или разлагается не полностью. При выпаривании солянокислых растворов значительное количество циркония может попасть в осадок кремневой кислоты вследствие гидролиза. Поэтому, как правило, соляная кислота может применяться только для предварительной обработки руд и минералов (например при анализе пород и руд, богатых железом).

Серная кислота разлагает многие цирколиты и малаконы. Более эффективно протекает сернокислотное разложение с добавкой сульфата аммония (ход разложения описан в разделе «Нобий и тантал»). Безводный циркон при этом не разлагается.

Разложение смесью плавиковой и серной кислот является основным методом перевода в раствор пород, содержащих цирконий. Однако безводный циркон при этом разлагается не полностью и нерастворимые остатки приходится затем сплавлять с бурой, щелочами или с бифторидом калия.

Сплавление с содой. Сплавление с содой или карбонатом калия-натрия разлагает большинство циркониевых минералов. Следует заметить, что для безводного циркона при этом требуется очень тонкое измельчение и длительное сплавление. Сплав выщелачивают водой, водную вытяжку отфильтровывают и промывают остаток слабым раствором соды. Фильтр с осадком озоляют и сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав растворяют в соляной или серной кислоте. Если при этом обнаруживаются неразложившиеся частицы породы, остаток отфильтровывают, озоляют и повторяют сплавление с содой, выщелачивание водой и сплавление нерастворимого остатка с пиросульфатом калия.

Сплавление с бурой. Сплавление с бурой представляет вполне надежный метод для перевода в раствор труднорастворяемых циркониевых минералов. Недостаток этого метода заключается в необходимости последующего удаления бора, если имеется в виду определение алюминия, кальция и магния.

Сплавление производят следующим образом. В платиновом тигле предварительно сплавляют 4 г буры и наклонением тигля дают сплаву растечься по стенкам так, чтобы они оказались покрытыми сплавленной бурой. В подготовленный таким образом тигель вводят навеску мелкоизмельченной цирконовой руды и накалывают на сильной горелке в течение 30 мин. и более. Сплав необходимо перемешивать, для чего в тигель помещают изогнутый кусок толстой платиновой проволоки. Если не производить перемешивания, то сплавление будет продолжаться очень долго, так как сплав имеет слишком густую консистенцию. Сплавление можно считать окончательным, если сплав получился вполне прозрачным и на дне тигля не видно несплавившихся частиц минерала.

Остывший сплав растворяют в 150 мл теплой HCl (1:5), прибавляют 20 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до появления паров

серной кислоты. Затем разбавляют водой и отфильтровывают кремневую кислоту, которую промывают горячей водой. Дальнейшая обработка описана на стр. 769.

Если в этой же навеске требуется определить кремнезем, алюминий, магний и кальций, необходимо удалить бор в виде борнометилового эфира. В этом случае удобнее разложение навески производить едкими щелочами и перекисью натрия.

Сплавление с едким натром или едким кали и перекисью натрия. Этот метод вполне надежен для трудноразложимых руд. В никелевом, серебряном или железном тигле сплавляют до прекращения разбрызгивания 3 г NaOH или 4,5 г KOH. К остывшему сплаву прибавляют тонконистертую навеску руды (1 г) и сплавляют при темно-красном калении до прекращения вскипания. Затем нагревание прекращают, прибавляют 1 г Na_2O_2 и продолжают сплавление до прекращения выделения кислорода.

Если в дальнейшем предполагается разложение сплава кислотами, сплавление продолжают еще минут 15, после чего сплаву дают остыть и заливают водой. Если же предполагают сделать водную вытяжку сплава и желают достигнуть более полного перехода в раствор кремнезема и алюминия (ниобия и тантала), к концу сплавления прибавляют новую порцию (приблизительно 1 г) Na_2O_2 и тотчас прекращают нагревание, чтобы не дать перекиси разложиться.

Водную вытяжку сплава необходимо прокипятить, так как иначе в раствор могут перейти заметные количества циркония.

Сплавление с бифторидом калия. Этот метод приводит к полному разложению циркона, если поступать следующим образом. В большом платиновом тигле или маленькой платиновой чашечке смешивают навеску циркона с 4-кратным количеством бифторида калия. Смесь покрывают крышкой, нагревают на малом пламени на асбестовой сетке до перехода кислого фторида калия в средний, что заметно по затвердеванию смеси. Разложение при слабом нагревании продолжают час или более, после чего затвердевший сплав переносят на горелку или в муфель и постепенно усиливают нагревание, доводя до светлокрасного каления; при этой температуре сплавление продолжают не более получаса. Не следует без надобности затягивать сплавление при высокой температуре, так как сплав при этом может «вылезти» на наружные стенки тигля.

Необходимым условием полноты разложения является продолжительность первой стадии сплавления (нагревание на асбестовой сетке), которое на небольшом огне может проходить без надзора. Если бифторид калия слишком быстро перейдет в средний фторид, то и продолжительное сплавление при высокой температуре не приведет к цели; в таких случаях следует затвердевший сплав охладить и добавить плавиковую кислоту.

По окончании сплавления сплав заливают серной кислотой (1 : 2) и выпаривают до полного удаления фтора.

IV. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

В ходе силикатного анализа цирконий, вследствие гидролиза его солей, частично попадает в осадок кремневой кислоты. Если в породе присутствуют фосфаты, с кремневой кислотой остается большая часть циркония. Из остатка после удаления кремневой кислоты цирконий может быть переведен в раствор сплавлением с пиросульфатом калия или натрия. В присутствии фосфатов сплавление производят с содой, сплав выщелачивают водой для удаления фосфат-иона и остаток после водной вытяжки переводят в раствор сплавлением с пиросульфатом калия или натрия.

Соли циркония менее подвержены гидролизу в сернокислых растворах вследствие образования устойчивой цирконил-серной кислоты; поэтому для более полного отделения циркония от кремневой кислоты лучше применять выпаривание раствора с серной кислотой, а не с соляной.

При осаждении полуторных окислов аммиаком, ацетатным гидролизом или пиридином цирконий количественно осаждается вместе с ними и может быть принят за алюминий.

При сплавлении с содой или едкими щелочами цирконий количественно остается в нерастворимом остатке после водной вытяжки, если раствор не содержит перекиси водорода.

1. ОТДЕЛЕНИЕ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Тяжелые металлы осаждают сероводородом в кислом растворе в присутствии винной кислоты, препятствующей соосаждению циркония.

Железо может быть отделено осаждением сульфидом аммония в виннокислом растворе или электролизом с ртутным катодом.

От титана, ниобия и тантала цирконий можно отделить осаждением этих элементов таннином. Основная масса ниобия и тантала может быть также отделена сплавлением с карбонатом калия и извлечением сплава водой.

Все перечисленные методы описаны в разделе «Ниобий и тантал».

2. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Для выделения циркония и гафния чаще всего применяют следующие методы: 1) осаждение купферомом (совместно с титаном, ниобием, танталом и др.); 2) осаждение фениларсоновой или мышьяковой кислотами; 3) осаждение в виде фосфата.

Перспективными являются также методы, основанные на выделении циркония в виде солей органических кислот (миндальной, фталевской, фумаровой и их производных) [2, 11, 29]. Эти методы спе-

цифичны для циркония. Ниже мы приводим проверенный и уточненный А. А. Астаниной и Э. А. Остроумовым [2] метод осаждения циркония миндальной кислотой.

При выборе метода отделения и определения циркония приходится руководствоваться составом породы и содержанием циркония.

Купфероновый метод применяется преимущественно для группового отделения при полных анализах. Если требуется только определение циркония, выгоднее применять другие методы.

Арсенатный и фениларсоновый методы имеют преимущество перед фосфатным в отношении скорости выполнения, в особенности при высоких содержаниях циркония, так как весовой формой является двуокись циркония. Взвешивание в виде фосфата неприменимо для больших количеств циркония ввиду не вполне постоянного состава осадка. Фосфатный метод выгоден при содержании циркония в долях процента ввиду большего веса осадка.¹

Фосфатный метод следует применять при значительном содержании ниобия и тантала, так как осаждение в этом случае идет без нагревания, и указанные элементы отделяются лучше.

Преимуществом осаждения циркония в виде соли миндальной кислоты является возможность непосредственного взвешивания высушенного осадка, имеющего высокий молекулярный вес.

Метод отделения циркония селенистой кислотой в виде основных селенитов [1, 9, 37] нами не приводится ввиду его большой длительности, а также дефицитности и дороговизны реагента.

Осаждение купфероном

Разложение породы может быть выполнено обработкой смесью плавиковой и серной кислот, а также сплавлением с содой или с бурой. Последние два метода следует предпочесть для циркона и трудноразлагаемых руд.

Разложение навески кислотами. В отсутствие фосфатов навеску руды 0,5—2 г обрабатывают в платиновой чашке на водяной бане или плитке 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 10—12 мл HF . Раствор нагревают до выделения густых паров серной кислоты, после чего охлаждают его, обмывают стенки чашки водой и вновь упаривают для полного удаления фтора. По охлаждении разбавляют водой и нагревают. Если при этом получается нерастворимый остаток, его отфильтровывают, промывают горячей водой, прокамливают и сплавляют с 1 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Затем сплав растворяют в 10% H_2SO_4 и присоединяют раствор к основному фильтрату.

Разложение навески сплавлением с содой. Если порода содержит фосфаты, навеску сплавляют с содой или карбонатом калия (последний следует предпочесть в присутствии ниобия и тантала), сплав выщелачивают водой, отфильтровывают остаток и промывают его

¹ При малых содержаниях циркония (сотые доли процента) следует предпочесть фениларсоновый метод ввиду его большей чувствительности.

2% раствором Na_2CO_3 . Вытяжку отбрасывают, остаток растворяют в 10% H_2SO_4 , выпаривают до появления паров серной кислоты, по охлаждении разбавляют водой и отфильтровывают кремневую кислоту. Осадок озолотят и удаляют кремнезем выпариванием с плавиковой и серной кислотами. Остаток сплавляют с пиросульфатом калия, растворяют сплав в 10% H_2SO_4 и присоединяют раствор к основному фильтрату.

Разложение навески сплавлением с бурой. Навеску 0,3—2 г сплавляют с бурой, как указано на стр. 765. Сплав растворяют в 100 мл H_2SO_4 (1:1), выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, разбавляют водой до 100 мл, отфильтровывают кремневую кислоту, промывают ее и сохраняют для последующей обработки.

Фильтрат и промывные воды оставляют стоять на ночь. Если выделится осадок фосфата циркония (в породах, содержащих фосфаты), его отфильтровывают и сохраняют для последующей обработки.

Фильтрат обрабатывают аммиаком с добавкой хлорида аммония, нагревают до коагуляции осадка, фильтруют, растворяют (хотя бы неполностью) в кислоте и повторяют осаждение. Фильтраты отбрасывают, пересаженный осадок снова растворяют в 100 мл горячей H_2SO_4 , отфильтровывают от нерастворимого остатка и промывают.

Полученные осадки (загрязненную кремневую кислоту, остаток после растворения гидроокисей, осажденных аммиаком, осадок фосфатов) озолотят в платиновом тигле, смачивают остаток водой, прибавляют 1 мл H_2SO_4 (1:1), 5 мл HF и выпаривают до полного удаления серной кислоты. Затем сплавляют с небольшим количеством соды, выщелачивают сплав водой, остаток сплавляют с пиросульфатом калия, растворяют и присоединяют к основному раствору.

Осаждение купфером. В полученном тем или иным способом растворе осаждают сероводородом тяжелые металлы и следы платины, затем сульфидом аммония в присутствии винной кислоты выделяют железо. Ход анализа описан в разделе «Ниобий и тантал».

К фильтрату, содержащему цирконий, добавляют серную кислоту до концентрации 10% (по объему) и осаждают цирконий свежеприготовленным 6% водным раствором купферона (осаждение и обработка осадка — см. «Ниобий и тантал»).

Прокаленный и взвешенный осадок сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в серной кислоте (1:10) и разбавляют раствор до определенного объема. В аликвотной части раствора определяют титан объемным или колориметрическим методом.

Для выделения редкоземельных элементов и тория, частично также осаждаемых купфером, сернокислый раствор обрабатывают аммиаком, осадок смывают в небольшую платиновую чашку, выпаривают почти досуха с плавиковой кислотой и разбавляют 5% HF .

Если полученный раствор прозрачен, это указывает на отсутствие редкоземельных элементов; если раствор мутный, его фильтруют через маленький фильтр (платиновая, каучуковая или парафинированная воронка) и осадок промывают 1% HF. Затем осадок смывают обратно в чашку (или, если он мал, сжигают вместе с фильтром), фильтр смачивают несколькими каплями концентрированной серной кислоты и озоляют; золу сыпают в ту же чашку и выпаривают досуха с небольшим количеством серной кислоты. Остаток растворяют в соляной кислоте, выпаривают досуха, смачивают каплей соляной кислоты и обрабатывают 5—10 мл 5% кипящей щавелевой кислоты. После отстаивания осадка его фильтруют, промывают не более чем 20 мл 5% щавелевой кислоты, озоляют и взвешивают сумму редких земель. Вес двуокиси титана и редких земель вычитают из веса двуокиси циркония.

Определение циркония в присутствии ниобия и тантала описано в разделе «Ниобий и тантал».

Осаждение фениларсоновой кислотой [1, 8]

Фениларсоновая (фенилмышьяковая) кислота в сильноокислом растворе может служить для отделения циркония и гафния от большинства сопутствующих элементов. Определению мешают олово (IV), титан, ниобий, тантал, церий (IV); влияние четырех последних элементов устраняется добавлением перекиси водорода. Торий также осаждается фениларсоновой кислотой, но осадок растворяется в минеральных кислотах.

При высоком содержании ниобия и тантала метод непригоден; основную массу ниобия и тантала отделяют сплавлением с поташом и выщелачиванием сплава водой. Можно также определить содержание тантала и ниобия в осадке двуокиси циркония и ввести соответствующую поправку.

Установлено, что осаждение циркония происходит количественно даже при концентрации соляной кислоты до 50% (по объему); концентрация серной кислоты выше 10% (по объему) мешает количественному осаждению циркония.

Из анионов мешает только фтор-ион, образующий прочный комплекс с цирконием.

В присутствии тория и титана и при большом содержании трехвалентного железа осадок приходится переосаждать. Ниже мы приводим ход анализа именно в таком сложном случае, когда в растворе содержатся торий и большие количества железа.

Навеска переводится в раствор одним из методов, описанных выше; конечное растворение осадков лучше проводить в соляной кислоте.

Ход анализа. Подготовленный раствор разбавляют до 200—300 мл, добавляют соляную кислоту до концентрации 10% (по объему), 30—35 мл 3% раствора H_2O_2 (не содержащей фосфатов) и оса-

ждают 10—30 мл 10% раствора фениларсоновой кислоты.¹ Раствор быстро доводят до кипения и кипятят в течение 1—2 мин. Не следует опасаться того, что окраска перекисного соединения титана при этом бледнеет или исчезает. По охлаждении раствор фильтруют (фильтр «синяя лента») и промывают осадок 1% HCl, содержащей 0,1% фениларсоновой кислоты.

Осадок вместе с фильтром переносят в стакан, прибавляют 10—20 мл H_2SO_4 (1:1), 20 мл 3% раствора H_2O_2 , 5—10 мл HCl (1:1) и нагревают до растворения примесей. Затем раствор разбавляют до 100—200 мл (прозрачный раствор при этом не получается) и осаждают 5—10 мл 10% раствора фениларсоновой кислоты, как в первый раз.

В присутствии тяжелых металлов (олово) осадок, полученный при первом осаждении циркония и гафния, озоляют, сплавляют с 1—2 г $K_2S_2O_7$, растворяют сплав в 50 мл 10% винной кислоты, насыщают раствор сероводородом и фильтруют.

В фильтрате удаляют кипячением сероводород, добавляют соляную кислоту и переосаждают цирконий, как указано выше.

При малой концентрации фениларсоновой кислоты осадок образуется медленно и плохо фильтруется. Если нет уверенности в достаточном избытке осадителя, лучше оставить осадок на ночь.

Осадок высушивают и осторожно озоляют в фарфоровом тигле (под тягой). Для создания в тигле восстановительной атмосферы рекомендуется осадок после обугливания фильтра нагревать сначала под крышкой. После выгорания угля осадок прокаливают при 1000° до постоянного веса.

При очень малых количествах циркония осаждение производят фениларсоновой кислотой из объема не более 25—30 мл; объем раствора осадителя должен быть не менее 5—6 мл. Осадок оставляют стоять на ночь.

Осаждение в виде арсената [9, 37]

Цирконий количественно осаждается двузамещенным арсенатом аммония из растворов 2,5 н. HCl или 3,75 н. HNO_3 . В присутствии тория, церия и титана требуется переосаждение осадка. Ниобий и тантал отделяются до осаждения циркония сплавлением с карбонатом калия и извлечением сплава водой. Фосфаты также удаляются при этой операции. Для получения осадка, свободного от примесей, рекомендуется сначала осаждать основную массу циркония постепенным прибавлением разбавленного раствора арсената аммония, а затем уже добавлять более концентрированный раствор осадителя.

Ход анализа. В пробе не должно содержаться более 0,1 г ZrO_2 . В присутствии ниобия, тантала и фосфора руду или осадок,

¹ 10% раствор фениларсоновой кислоты в соляной кислоте (1:1).

выделенный аммиаком, купфером или другим методом, сплавляют с карбонатом калия, сплав выщелачивают водой, остаток отфильтровывают, промывают, озоляют и сплавляют с бисульфатом калия. Сплав растворяют в соляной кислоте и раствор осаждают аммиаком. В отсутствие ниобия, тантала и фосфора операции сплавления выпускают.

Осадок от аммиака растворяют в стакане в 82 мл конц. HCl ¹ и 100 мл воды. Холодный раствор разбавляют водой до 360 мл, перемешивают и по каплям добавляют 50 мл 1% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$. Затем жидкость нагревают до кипения и добавляют из бюретки 15 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$. Раствор фильтруют горячим и обмывают стакан 1 н. раствором HCl . Осадок промывают и смывают обратно в стакан горячей водой. Раствор с осадком выпаривают на водяной бане до пастообразного состояния и обрабатывают 82 мл конц. HCl , наливая ее через фильтр, с которого смывают осадок. После этого фильтр промывают 100 мл воды; промывные воды сохраняют отдельно.

Осадок растворяют кипячением с кислотой в течение 5 мин., после чего добавляют промывные воды. Раствор разбавляют до 360 мл, дают охладиться и снова осаждают сначала на холоду разбавленным раствором, затем при нагревании 10 мл конц. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$. Осадок отфильтровывают через двойной фильтр и промывают 1 н. раствором HCl , а затем горячей водой, переносят во взвешенный фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают под тягой в тех же условиях, как осадок фениларсената. Далее взвешивают $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$. Осадок следует испытать на присутствие титана.

Метод дает хорошие результаты при содержании в пробе не менее 1—2 мг ZrO_2 .

Осаждение в виде фосфата

К сернокислому раствору, содержащему 10% свободной H_2SO_4 , прибавляют 2 мл 30% раствора H_2O_2 (или соответственное количество более разбавленного раствора) и свежеприготовленный 10% раствор двузамещенного фосфата натрия или аммония. При малом содержании циркония (2 мг и меньше) прибавляют 100-кратный избыток реактива; при более высоком содержании циркония достаточен 10-кратный избыток. Осаждение проводят из объема 25 мл при содержании в растворе 0,5 мг Zr и из объема 200 мл при содержании 100 мг Zr .

Раствор с осадком оставляют на сутки или (при очень малом содержании циркония) на двое суток. Осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза 0,5% H_2SO_4 , высушивают, прокаливают и сплавляют с 2—3 г Na_2CO_3 . Сплав выщелачивают водой, а остаток, содержащий цирконий и загрязненный примесями, отфильтровывают, промывают 2% раствором Na_2CO_3 и снова осаждают фосфа-

¹ Количество кислоты рассчитано для получения 2,5 н. раствора.

том. Полученный осадок отфильтровывают, промывают холодным 5% раствором NH_4NO_3 , очень осторожно обугливают фильтр (чтобы избежать растрескивания осадка) и нагревают до сгорания угля, после чего сильно прокаливают и взвешивают ZrP_2O_7 . Для перевода в ZrO_2 вес осадка умножают на эмпирический множитель 0,518.¹

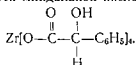
Выделение и взвешивание циркония в виде пирофосфата применяют только в тех случаях, когда содержание циркония не превышает 1%. При более высоком содержании циркония осадок пирофосфата переводят в двуокись циркония кипячением со щелочью или сплавлением с содой.

По первому варианту осадок пирофосфата циркония кипятят с 5% раствором NaOH , остаток отфильтровывают, промывают 2% раствором щелочи и растворяют в разбавленной соляной кислоте. Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают и вновь подвергают той же обработке. При всей простоте этого метода им следует пользоваться с большой осторожностью, так как гидроокись циркония при обработке едким натром иногда дает коллоидные растворы и таким образом может частично перейти в фильтрат.

По другому варианту прокаленный осадок сплавляют с содой, сплав выщелачивают водой, фильтруют, промывают остаток 1% раствором Na_2CO_3 , затем водой, озоляют и сплавляют с пиросульфатом калия. Полученный сплав растворяют в разбавленной серной кислоте, осаждают цирконий аммиаком, фильтруют, промывают осадок горячим 2% раствором NH_4NO_3 , прокаливают и взвешивают двуокись циркония. Получающаяся двуокись циркония загрязнена фосфатом и солями щелочных металлов; поэтому необходимо повторить операцию сплавления с последующим выделением двуокси циркония обработкой аммиаком.

Осаждение миндальной кислотой

Цирконий осаждается миндальной кислотой в виде соли состава



Осадок может быть высушен и взвешен или прокален до двуокиси циркония.

По данным А. А. Асташиной и Э. А. Остроумова [2], определению не мешают железо, алюминий, хром, титан, ванадий, редкоземельные элементы и молибден. В переосаждении осадка нет необходи-

¹ Эмпирический множитель вводится ввиду непостоянства состава осадка пирофосфата циркония.

мости. Вольфрам, тантал и ниобий, мешающие определению, можно связать в комплексе винной или лимонной кислотой. Однако, по опыту тех же авторов, при содержании в 100 мл анализируемого раствора 0,200 г ZrO_2 5 г винной или лимонной кислоты оказывается недостаточно для удержания в растворе 0,10 г WO_3 , 0,0250 г Ta_2O_5 и 0,0250 г Nb_2O_5 . При увеличении количества винной или лимонной кислоты до 10 г наблюдается замедление осаждения циркония.

Ход анализа. Солянокислый раствор после выделения кремниевой кислоты упаривают до 20—25 мл и добавляют концентрированную соляную кислоту с таким расчетом, чтобы ее содержание в конечном объеме после осаждения циркония составляло 20%. Затем приливают 50 мл 16% раствора миндальной кислоты и разбавляют водой примерно до 100 мл. Раствор нагревают на водяной бане до 85° и продолжают нагревание в течение 20—25 мин., изредка помешивая его.

Миндальнокислый цирконий осаждается в виде белого, хорошо коагулирующего осадка. Для лучшего отстаивания раствору с осадком дают охладиться,¹ затем фильтруют через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном (при отсасывании) и промывают осадок 2% раствором HCl , содержащим 5% миндальной кислоты, а затем 2—3 раза небольшими объемами этилового спирта для удаления избытка миндальной кислоты. Осадок высушивают при 110—120° и взвешивают.

Переводный множитель на ZrO_2 — 0,1772.

При содержании циркония выше 0,0250 г проще отфильтровать осадок через обыкновенный фильтр, прокалить при 1100° и взвесить ZrO_2 .

Из фильтратов можно регенерировать миндальную кислоту. Для этого ее извлекают из солянокислого раствора эфиром; эфир отгоняют и оставшуюся миндальную кислоту очищают перекристаллизацией из бензола.

Колориметрическое определение циркония

Для колориметрического определения циркония предложен ряд органических красителей; при этом ни одна из реакций не является вполне специфичной. Наиболее подходящими реагентами для определения циркония являются ализарин-сульфонат натрия (ализариновый красный) и арсеназо (арсонохромотроп).

Реакции циркония с этими красителями основаны на образовании интенсивно окрашенных внутрикомплексных соединений, не растворимых в воде. Соединение циркония с арсеназо окрашено в фиолетовый цвет, тогда как сам реактив имеет красную окраску. С ализариновым красным получается соединение красного цвета, в то время как при холостом опыте раствор окрашен в желтый цвет.

¹ При малом содержании циркония (менее 1 мг) осаждение наступает не сразу, особенно в присутствии других элементов. В таких случаях раствор лучше оставить при комнатной температуре на несколько дней.

Методы определения циркония с применением ализаринового красного и арсеназо разработаны Н. С. Полуэктовым и Л. И. Кононенко [6] и В. И. Кузнецовым с сотрудниками [4].

Реакция циркония с указанными красителями неспецифична, но, в отличие от комплексов с другими металлами, комплексы циркония и гафния устойчивы в довольно кислых растворах.

Определению мешает ряд анионов (F^- , SO_4^{2-} , органические оксикислоты), уничтожающих или ослабляющих окраску. Из металлов наиболее сильно влияние тория; железо не мешает, если оно восстановлено до двухвалентного. Если проводить определение в 1 н. растворе соляной кислоты, небольшие количества титана и ниобия не мешают. По данным Н. С. Полуэктова [6], трилон Б в определенных условиях связывает цирконий в растворимый бесцветный комплекс, не изменяя окраски соединений других металлов. Поэтому устранение их влияния достигается тем, что раствором для сравнения при фотоколориметрическом определении циркония служит тот же раствор, но с добавкой трилона Б. В этих условиях более специфичен ализариновый метод.

При более высоком содержании мешающих элементов цирконий предварительно выделяют феноларсоновой кислотой из 1 н. по соляной кислоте раствора. Для отделения циркония от мышьяковых соединений осадок обрабатывают аммиаком. Цирконий, частично перешедший при этой обработке в раствор, выделяют осаждением с гидроокисью алюминия. Осадок гидроокиси циркония растворяют в соляной кислоте, а фильтр дополнительно обрабатывают шавелевой кислотой, переводящей цирконий в комплексный анион, не адсорбируемый фильтром.

Ход анализа без выделения циркония [6]. Навеску руды 100 мг помещают в платиновую чашку, в которой предварительно сплавлено 2 г буры, и сплавляют в муфеле при $900-1000^\circ$ в течение 30 мин. После этого чашку вынимают, прибавляют 3,5 г Na_2CO_3 и снова сплавляют до получения жидкого сплава. После этого чашку охлаждают, вращая ее так, чтобы сплав застыл тонким слоем.

Сплав выщелачивают водой при нагревании, переносят раствор с осадком в стакан, нагревают его до кипения, а затем охлаждают. Осадок отфильтровывают и промывают 5—6 раз 2% раствором $NaCl$. Развернув фильтр, смывают с него осадок обратно в стакан небольшим количеством воды и промывают фильтр 12,5 мл 5 н. HCl (точно отмеренными пипеткой), а затем водой. Объем раствора должен быть не более 40 мл. Стакан покрывают стеклом и нагревают до растворения осадка. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Цирконий колориметрируют с арсеназо или с ализариновым красным.

Колориметрирование с арсеназо. В две пробирки отмеряют по 2 мл анализируемого раствора, приливают по 0,5 мл

раствора гидроксилamina гидрохлорида и нагревают до кипения на горелке (или погружают в кипящую водяную баню на 1—2 мин.) для восстановления трехвалентного железа.

После охлаждения в одну пробирку добавляют 1 мл 0,05 м. водного раствора трилона Б и 5,0 мл воды, в другую — 6,0 мл воды и перемешивают. Затем в обе пробирки приливают по 1,5 мл рабочего раствора реактива (реактив 4). Через 2—3 мин. измеряют экстинкцию раствора по сравнению с тем же раствором, но содержащим трилон Б, как это принято для построения калибровочной кривой. Толщина кюветы 20 мм.

По калибровочной кривой определяют содержание циркония в микрограммах. Процентное содержание вычисляют по формуле

$$\% \text{ ZrO}_2 = \frac{AV100}{V_1 1000a}$$

A — количество двуокиси циркония, γ ;

V — общий объем раствора (50 мл);

V_1 — объем аликвотной части раствора (2 мл);

1000 — множитель для перевода микрограммов в граммы;

a — навеска (100 мг).

При указанных соотношениях $\% \text{ ZrO}_2 = \frac{A \cdot 50 \cdot 100}{2 \cdot 1000 \cdot 100} = 0,025 \cdot A$.

Колориметрирование с ализариновым красным. В две мерные колбы емкостью 50 мл вносят по 10 мл анализируемого раствора, добавляют по 2 мл 25% раствора хлорида гидроксилamina, нагревают на кипящей водяной бане в течение 2—3 мин., охлаждают и прибавляют по 2,5 мл 5 н. раствора HCl. В одну из колб приливают 1 мл 0,05 м. раствора трилона Б. Растворы перемешивают, добавляют в обе колбы по 5 мл 0,1% раствора ализаринового красного и погружают их на 3 мин. в кипящую водяную баню. После этого растворы в колбах охлаждают, разбавляют водой до метки и измеряют экстинкцию раствора пробы по сравнению с тем же раствором, но содержащим трилон Б. Толщина кюветы 50 мм. Измерение производят так же, как при построении калибровочной кривой.

По калибровочной кривой определяют количество циркония и вычисляют его процентное содержание в руде.

Реактивы

1. Бура, обезвоженная в платиновой или фарфоровой чашке при 500° и растертая.
2. Сода безводная, прокаленная в муфеле при 300° в течение 10—15 мин.
3. Арсенazo (арсоохромотроп) — 0,1% раствор 50 мг реактива и 24 мг безводной соды растворяют в воде и разбавляют водой до объема 50 мл.
4. Рабочий раствор реактива. Смешивают 1 объем 0,1% раствора арсенazo и 2 объема 1% раствора желатинны. Если раствор при стоянии загустеет, перед употреблением его слегка нагревают и охлаждают до комнатной температуры.
5. Трилон Б — 0,05 м. раствор. 18,6 г реактива растворяют в 1 л воды.
6. Ализариновый красный — 0,1% водный раствор.

7. Стандартный раствор $ZrOCl_2$, отвечающий содержанию 0,5 мг ZrO_2 в 1 мл. В мерную колбу емкостью 100 мл вносят 130,5 мг $ZrOCl_2$, добавляют 50 мл 5 н. раствора HCl и разбавляют водой до метки.

8. Рабочий стандартный раствор $ZrOCl_2$. 20 мл стандартного раствора и 40 мл 5 н. раствора HCl разбавляют водой до 100 мл. 1 мл рабочего стандартного раствора соответствует 0,1 мг ZrO_2 .

Построение калибровочной кривой при работе с арсеназо

В сухие пробирки отмеривают рабочий раствор $ZrOCl_2$, 2,5 н. раствор HCl , воду и водный раствор арсеназо в количествах, указанных в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Соотношение объемов реактивов

$ZrOCl_2$		2,5 н. рас- твор HCl , мл	H_2O , мл	Рабочий раствор реактива, мл
мл	γ			
0	0	1	7,5	1,5
0,1	10	0,9	7,5	1,5
0,2	20	0,8	7,5	1,5
0,4	40	0,6	7,5	1,5
0,6	60	0,4	7,5	1,5
0,8	80	0,2	7,5	1,5

Измерение интенсивности окраски производится в кювете толщиной 2 см. по сравнению с раствором холостой пробы (или раствором, содержащим трилон Б) с желтым светофильтром. Так как в колориметре ФЭК-М желтый светофильтр отсутствует, берется зеленый светофильтр в соединении с оранжевым. Последним служит желатиновая пленка, окрашенная 1,5% раствором аурангина, или насыщенный раствор бихромата калия в кювете толщиной 10 мм.

На калибровочной кривой по оси абсцисс откладывается концентрация двуокиси циркония, по оси ординат — экстинкция.

Построение калибровочной кривой при работе с ализариновым красным

В мерные колбы емкостью 50 мл помещают последовательно раствор $ZrOCl_2$, соляную кислоту, воду и раствор ализаринового красного в количествах, указанных в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Соотношение объемов реактивов

$ZrOCl_2$		5 н. рас- твор HCl , мл	H_2O , мл	Реактив, мл
мл	γ			
0	0	5	6	5,0
0,2	100	4,9	5,9	5,0
0,4	200	4,8	5,8	5,0
0,6	300	4,7	5,7	5,0
0,8	400	4,6	5,6	5,0
1,0	500	4,5	5,5	5,0

Растворы перемешивают, помещают колбы на 3 мин. в кипящую водяную баню, охлаждают, разбавляют водой до метки и колориметрируют в кюветках толщиной 50 мм по сравнению с раствором холостой пробы. Калибровочную кривую строят так же, как при работе с арсеназо.

Ход анализа с выделением циркония (при содержании 0,005—0,2% ZrO_2) [6]. Разложение навески (0,5 г), выщелачивание сплава водой и отделение не растворимого в воде остатка, содержащего цирконий, выполняются так же, как при анализе без выделения циркония.

Нерастворимый остаток с развернутого фильтра смывают небольшим количеством воды в стакан, промывают фильтр 4 мл 5 н. раствора HCl , а затем водой до объема, не превышающего 80 мл. К раствору прибавляют 3—4 капли 3% раствора H_2O_2 , нагревают до кипения, осаждают цирконий 2 мл раствора фениларсоновой кислоты (реактив 1) и кипятят в течение 2 мин.; после этого раствор нагревают 2 часа на горячей водяной бане для коагуляции осадка, добавляя время от времени 1—2 капли раствора H_2O_2 , а затем оставляют на ночь.

Осадок отфильтровывают через фильтр (синяя лента) диаметром 2,5 см, промывают 3—4 раза промывной жидкостью (реактив 2), после чего разрушают фениларсенат циркония, наполняя два раза воронку с осадком аммиаком, не содержащим карбонатов; фильтрат собирают в стакан, где производилось осаждение циркония. К аммиачному фильтрату добавляют 0,5 мл раствора $AlCl_3$, пропускают раствор через тот же фильтр и промывают фильтр и стенки стакана 2% раствором $NaCl$ до исчезновения щелочной реакции по фенолфталеину.

Осадок на фильтре растворяют в 6,7 мл горячего 5 н. раствора HCl , собирая фильтрат обратно в стакан, и 2 раза промывают фильтр горячей водой. Затем на фильтр наливают 2 мл горячего 10% раствора шавелевой кислоты и опять промывают горячей водой. Раствор кипятят и добавляют по каплям перманганат калия до бурой окраски; избыток перманганата калия восстанавливают каплей хлорида гидроксилamina. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют до метки водой. Колориметрирование производится так же, как при анализе без выделения циркония, с той разницей, что исключается обработка гидроксилaminом и для сравнения служит раствор холостой пробы.

Процентное содержание двуокиси циркония вычисляется по формуле, приведенной на стр. 776.

Реактивы

1. Фениларсоновая кислота — 10% раствор в соляной кислоте (1:1).
2. Промывная жидкость — 0,1% раствор фениларсоновой кислоты в 1% растворе HCl .
3. Раствор хлорида алюминия, содержащий 6 г $AlCl_3$ в 1 мл. Навеску 100 мг металлического алюминия растворяют в концентрированной соляной кис-

доте, раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 20 мл 5 н. раствора HCl , переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

4. *Щавелевая кислота* — 10% водный раствор.

5. *Перманганат калия* — 3% водный раствор.

V. МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ БЕДНЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ РУД

Навеску руды или горной породы разлагают одним из следующих способов.

1. Навеску обрабатывают плавиковой и серной кислотами, как указано на стр. 768. Если образуется нерастворимый остаток, его сплавляют и присоединяют раствор к основному.

2. Навеску сплавляют с едким кали или едким натром и перекисью натрия (стр. 766), щелочной сплав кипятят в фарфоровом стакане или чашке с водой около 30 мин., дают остыть (или разбавляют холодной водой) и фильтруют. Фильтрат отбрасывают, а осадок два раза промывают разбавленным раствором щелочи, смывают обратно в стакан или чашку, добавляют соляной кислоты и выпаривают досуха. На сухой остаток помещают несколько кусочков едкой щелочи и заливают небольшим количеством воды. От тепла, выделяющегося при растворении щелочи, кремневая кислота и алюминий переходят в раствор, а железо и другие элементы остаются в удобной для фильтрования форме. Раствор разбавляют и отфильтровывают остаток. Щелочной фильтрат отбрасывают, а осадок смывают с фильтра и растворяют в соляной кислоте (1 : 1), которую приливают через фильтр.

Полученный тем или иным путем солянокислый раствор, который может быть слегка мутным, обрабатывают фениларсоновой кислотой (стр. 770) или тиосульфатом натрия. В последнем случае раствор нейтрализуют аммиаком до мути, которую растворяют в нескольких каплях соляной кислоты. Цвет раствора при этом должен быть непременно соломенно-желтый, соответствующий иону трехвалентного железа.

К холодному светложелтому раствору прибавляют 100 мл 10% раствора тиосульфата натрия, разбавляют водой до 600—800 мл, нагревают до кипения и кипятят не менее часа.

Осадок, состоящий из гидроокисей циркония, гафния, тория, титана, большого количества серы и ничтожных остатков кремнезема, фильтруют, промывают горячей водой и осторожно озоняют в фарфоровом тигле. После прокаливании такой осадок легко сплавляется с пиросульфатом натрия; к концу сплавления нужно нагреть сплав до темнокрасного каления и, отняв горелку, добавить немного пиросульфата или влить в остывающий сплав 1—2 капли безводной H_2SO_4 . Тогда сплав после охлаждения легко растворится в разбавленной кислоте.

В полученном растворе цирконий и гафний могут быть выделены фосфатным методом, так как большинство других компонентов уже

удалено. В случае отсутствия тория отделение циркония может быть достигнуто однократным осаждением феноларсоновой кислотой. В присутствии тория осадок надо пересадить.

Определение циркония в железистых рудах

При высоком содержании железа не следует сплавлять пробу с содой в платиновом тигле, так как это может повести к порче тигля. Лучше всего предварительно обогатить пробу, удалив большую часть железа соляной кислотой. Чтобы при этом полностью удержать цирконий в нерастворимом остатке, при обработке кислотой добавляют фосфорнокислую соль.

Ход анализа. Навеску 0,5—2 г обрабатывают 20—30 мл HCl (1:1), прибавляют около 1 г двузамещенного фосфата натрия или аммония и нагревают около часа до растворения основной массы железа. Затем раствор разбавляют горячей водой до объема 100—150 мл и дают ему отстояться. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают его 2% раствором HCl и слабо прокачивают. Прокаленный остаток сплавляют с 8—10-кратным количеством соды, сплав выщелачивают горячей водой и фильтруют раствор.

Нерастворимый остаток промывают 1—2 раза декантацией горячим 5% раствором Na_2CO_3 , а затем на фильтре водой, слабо прокачивают и переводят в раствор разложением смесью сульфата аммония и серной кислоты. Для этого к прокаленному остатку в фарфоровом тигле или жаростойком стакане прибавляют 5—6-кратное по весу количество сульфата аммония и 5—6-кратное по объему количество концентрированной серной кислоты. Смесью нагревают до исчезновения крупинок или до получения полупрозрачной массы. Разложенную массу растворяют в 40—50 мл 5% H_2SO_4 с прибавлением нескольких капель перекиси водорода. Полученный раствор фильтруют и в прозрачном фильтрате осаждают цирконий в виде фосфата.

Нерастворимый остаток может быть испытан на цирконий тем же методом, начиная со сплавления его с содой.

VI. СХЕМЫ ПОЛНОГО АНАЛИЗА ЦИРКОНИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Большинство минералов циркония может быть разложено нагреванием с серной кислотой и сульфатом аммония. Ход разложения описан на стр. 654. В нерастворимом остатке определяют кремневую кислоту. Остаток сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в разбавленной соляной или серной кислоте и присоединяют раствор к основному. Раствор обрабатывают аммиаком, пересаждают осадок (лучше дважды), прокачивают и взвешивают,

после чего прокаленные окислы растворяют в плавиковой кислоте и анализируют по «фторидной схеме», описанной на стр. 708.

Если содержание редкоземельных металлов и других элементов незначительно, лучше определять их из отдельной навески. В этом случае прокаленный осадок от аммиака можно сплавить с пиросульфатом калия, сплав растворить в разбавленной серной кислоте и раствор разделить пополам: в одной половине определяют цирконий фениларсоновым или фосфатным методом, в другой — железо и титан обычными методами.

Соединенные фильтраты после осаждения суммы гидроокисей металлов аммиаком используют для определения кальция и магния.

Безводный циркон описанным методом не разлагается. Анализ циркона и других труднорастворимых минералов можно вести следующим образом.

Навеску для определения основных компонентов (0,5—1 г) сплавляют в никелевом тигле с едкими щелочами и перекисью натрия, как описано на стр. 766. Сплав выщелачивают водой, переносят в фарфоровую или платиновую чашку и выпаривают с серной кислотой. Кремневую кислоту отфильтровывают и определяют (см. раздел «Силикаты»). Остаток после выпаривания с плавиковой и серной кислотами сплавляют с пиросульфатом калия, сплав по охлаждению растворяют в воде, подкисленной серной кислотой, и раствор присоединяют к основному. Ацетатным гидролизом или действием пиридина осаждают из раствора гидроокиси металлов. При осаждении ацетатным гидролизом осадок переосаждают, затем прокаливают, взвешивают и далее поступают с ним так же, как при первом методе разложения. В фильтрате после удаления никеля, попавшего из тигля, определяют кальций и магний.

Определение алюминия по разности неадекватно ввиду сложности состава циркониевых минералов. Поэтому алюминий лучше определять прямым путем.

Элементы, присутствующие в малых количествах, лучше определять из отдельной навески (1—3 г). Наиболее удобным методом разложения навески является сплавление с бифторидом калия (стр. 766). После удаления фтора выпариванием с серной кислотой раствор обрабатывают аммиаком и переосаждают осадок. Далее из этого осадка выделяют плавиковой кислотой редкоземельные элементы, а из фильтрата — ниобий и тантал таннинным методом (см. раздел «Ниобий и тантал»).

Можно также разложить навеску для определения второстепенных компонентов сплавлением с едкими щелочами и перекисью натрия (стр. 766). Этот метод следует предпочесть, если в минерале или руде надо определять также хром, фосфор, ванадий и т. д. Сплавление со щелочами следует повторить. Тогда в соединенных щелочных вытяжках окажутся все кислотные окислы, а также алюминий. В присутствии ниобия и тантала надо брать калиевую щелочь. Анализ вытяжки и остатка ведется обычными методами.

Необходимо лишь отметить, что остаток основных окислов прочно удерживает небольшое количество кремневой кислоты, которую можно удалить выпариванием досуха солянокислого раствора этого остатка. Редкоземельные элементы и при этом методе выделяют в виде фторидов.

Если требуется определение только редкоземельных элементов, целесообразно остаток от щелочных вытяжек смыть в платиновую чашку, растворить в плавиковой кислоте, выпарить раствор до небольшого объема и выделить фториды. Осадок фторидов переводят в сульфаты, отделяют аммиаком от кальция и осаждают щавелевой кислотой (см. раздел «Редкоземельные элементы»).

Двукратное сплавление с едкими щелочами и перекисью натрия представляется весьма удобным универсальным методом даже для больших навесок. Здесь почти сразу достигается довольно полное разделение основных компонентов; кроме того, нерастворимые остатки от щелочных вытяжек относительно легко отфильтровываются.

При определении редкоземельных элементов, ниобия, тантала и других металлов, не встречающихся ни в обычном железе, ни в пролажных едких щелочах, вполне допустимо применение железных чашек и тиглей, а также технических реактивов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Алимария И. П., Медведева О. А. Зав. лаб., XI, 254 (1945).
- 2 Астанья А. А., Остроумов Э. А. Ж. анал. хим., VI, 27 (1951).
- 3 Гафний. Сборник статей. ИЛ, 1955.
- 4 Кузнецов В. И., Буданова Л. Л., Матросова Т. В. Зав. лаб., № 4, 406 (1956).
- 5 Мидлер Г. Л. Цирконий. ИЛ, 1955.
- 6 Полуэктов Н. С. Применение радиоактивных изотопов в исследованиях по аналитической химии циркония и гафния. В кн. «Применение изотопов в технике, биологии и сельском хозяйстве». Изд. АН СССР, 1955, стр. 81.
- 7 Черников Ю. А., Успенская Т. А. Зав. лаб., X, 248 (1941).
- 8 Rice A., Fogg G., James C. J. Am. Chem. Soc., 48, 895 (1926).
- 9 Schumb W., Nolan E. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 371 (1937).
- 10 Simpson S., Schumb W. J. Am. Chem. Soc., 53, 921 (1931).
- 11 Zirkonium Z. anal. Chem., 144, № 5, 363 (1955).

ВАНАДИЙ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Содержание ванадия в земной коре составляет около 0,02%. Главная масса ванадия находится в рассеянном состоянии. В силикатных породах основного характера ванадий встречается нередко в сотых долях процента, преимущественно в трехвалентной форме, изоморфно замещая алюминий. К силикатам с повышенным содержанием ванадия относятся *роскоэллит*, или ванадиевая слюда $KV_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ и некоторые *эгирины*. Повышенное содержание ванадия отмечается также в титаномagnetитах и в некоторых бурых железняках.

В окисленной зоне рудных месторождений ванадий встречается в форме *ванадатов* различных металлов; из них можно отметить *ванадинит* $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$, *моттрамит* $(Cu, Pb)_2OHVO_4$, *фольбортит* $(Cu, Ca, Ba)_2OHVO_4$, *карнотит* $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, *тоямунит* $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и др.

Характерна связь ванадия с органическими веществами: его находят в золе горючих сланцев, нефтей, некоторых углей. *Шунгит* содержит до 1% V. Ванадий встречается также в природных асфальтитах; здесь отмечен сульфид ванадия *патронит* V_2S_{2-5} .

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В условиях анализа наиболее устойчивыми являются соединения пятивалентного ванадия. Пятиокись ванадия V_2O_5 — твердое нелетучее вещество темнокрасного цвета, плавящееся при 658°, легко растворимое в щелочах, хуже в кислотах, плохо растворимое в аммиаке. Пятиокись ванадия имеет отчетливо кислотный характер, однако в кислых растворах допускается наличие ионов VO_3^+ и VO_2^+ [6].

В зависимости от pH среды образуются соли различных ванадиевых кислот. Соли ортованадиевой (H_5VO_4) и метаванадиевой (H_4VO_4) кислот бесцветны или слабо окрашены, а соли поливанадиевых кислот окрашены в желтые или оранжевые цвета. Хорошо растворимы только ванадаты калия и натрия; метаванадат аммония плохо растворим в воде.

Аммиак не осаждаст ванадия из его соединений, но в присутствии достаточного количества солей алюминия, железа или титана

ванадий соосаждается с гидроокисями этих металлов. Соосаждение ванадия с гидроокисями широко используется в анализе.

Сероводород в кислых растворах не осаждает ванадия. Однако ванадий соосаждается с сульфидами других металлов, если осаждение ведется в отсутствие винной кислоты. При пропускании сероводорода через щелочные растворы ванадатов образуется тиосоли ванадия, окрашивающая раствор в оранжевый или красный цвет; при подкислении тиосоли выпадает пентасернистый ванадий (не количественно).

Ацетат свинца и нитрат закиси ртути образуют кристаллические осадки ванадатов, растворимые в слабых кислотах.

Купферон осаждает ванадий в виде темнокрасного осадка.

Танин в почти нейтральном растворе в присутствии хлорида и ацетата аммония осаждает ванадий в виде сине-черного осадка.

Слабые восстановители — сероводород, сернистый газ и двухвалентное железо — восстанавливают ванадий в кислой среде до солей ванадила; растворы окрашены в голубой цвет.

Металлический цинк и амальгама цинка восстанавливают ванадий до двухвалентного. Восстановление пентавалентного ванадия до четырехвалентного происходит и при выпаривании его солянокислых растворов.

Перекись водорода в кислом растворе образует перекисные соединения ванадия, окрашенные в красно-бурый цвет; при большом избытке перекиси водорода окраска слабеет и переходит в желтую. Окраска перекисного соединения ванадия не обесцвечивается плавиковой кислотой (отличие от титана). В концентрированной серной кислоте перекись водорода восстанавливает пентавалентный ванадий до четырехвалентного.

III. МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ПОРОД И РУД, СОДЕРЖАЩИХ ВАНАДИЙ

Разложение кислотами. Разложение кислотами может применяться при анализе ванадатов и некоторых руд с относительно высоким содержанием ванадия. Лучшим растворителем является азотная кислота. В присутствии органических веществ навеску предварительно обжигают.

В большинстве случаев обработка кислотами не гарантирует полного извлечения ванадия и тогда приходится прибегать к сплавлению.

Разложение сплавлением. Силикатные породы сплавляют с 5—6-кратным количеством соды с добавкой небольшого количества селитры. Сплавление нужно проводить (в платиновом, железном или никелевом тигле) до получения однородной массы и прекращения выделения пузырьков. При выщелачивании сплава водой ванадий переходит в водную вытяжку.

Железные руды или руды цветных металлов сплавляют в железных или никелевых тиглях с едкой щелочью или содой с добавкой селитры или перекиси натрия.

При анализе титаномагнетитов с высоким содержанием ванадия сплавление с едкими щелочами должно быть длительным; нерастворимые остатки следует испытывать на ванадий повторным сплавлением. Сплавление с содой и селитрой в платиновых тиглях в этих случаях является более надежным.

Полученный тем или иным путем сплав выщелачивают водой, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его горячей водой с добавкой соды или щелочи.

Если ванадий будет определяться колориметрическим путем, водную вытяжку отфильтровывают через фильтр, предварительно промытый раствором соды.

В зависимости от метода определения ванадия вытяжку подкисляют азотной или серной кислотой; если при подкислении выделяется кремневая кислота, раствор выпаривают, остаток обрабатывают кислотой, разбавляют 40—50 мл горячей воды и отфильтровывают осадок.

При высоком содержании кремневой кислоты, в особенности в очень бедных ванадием породах, можно применять разложение навески плавиковой и азотной кислотами. Разложение плавиковой и серной кислотами нельзя рекомендовать, так как при выпаривании до выделения паров серной кислоты возможны потери ванадия.

Для отделения ванадия от мешающих его определению элементов остаток после разложения во многих случаях целесообразно сплавлять со щелочью, с последующим выщелачиванием сплава водой.

IV. ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ОТ МЕТАЛЛОВ СЕРОВОДОРОДНОЙ ГРУППЫ

Отделение ванадия от металлов сероводородной группы следует выполнять сероводородом в присутствии винной кислоты.

2. ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ОТ ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Отделение ванадия от железа, титана и циркония можно осуществить осаждением этих металлов едким натром. При высоком содержании железа для полного извлечения ванадия осадок приходится сплавлять с содой, сплав выщелачивать водой и вытяжку присоединять к основному фильтрату. При разложении сплавлением ванадий отделяется от этих элементов выщелачиванием сплава водой.

3. ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ОТ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И МЕДИ

Отделение ванадия от железа, хрома, меди и ряда других элементов может быть достигнуто электролизом на ртутном катоде. Электролиз проводится при кислотности 0,5 мл конц. HCl в 100 мл раствора в присутствии хлорида гидроксилamina.

4. ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ОТ ХРОМА, АЛЮМИНИЯ И ФОСФОРА

Отделение ванадия от хрома, алюминия, фосфора и ряда других элементов можно осуществить купферомом. Если в анализируемом растворе присутствует хром, он должен быть предварительно восстановлен до трехвалентного соединения.

5. ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ СОВМЕСТНО С ГИДРООКИСЯМИ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Малые количества ванадия могут быть выделены осаждением аммиаком совместно с гидроокисями алюминия или железа. Для полного выделения ванадия нужен 10-кратный избыток железа по отношению к ванадию; избытка аммиака надо избегать. Большие количества хромата препятствуют полноте выделения ванадия [4].

6. ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В ВИДЕ ВАНАДАТА СВИНЦА

Отделение ванадия в виде ванадата свинца в уксуснокислом растворе применяется при анализе ванадиевых руд как групповое отделение. С ванадием осаждаются шестивалентный хром, молибден, вольфрам, фосфор. Для непосредственного определения ванадия осадок ванадата свинца непригоден, так как он не имеет постоянного состава.

Ход анализа. К азотнокислому раствору, содержащему не более 5 мл HNO_3 (1:1) в 100 мл, прибавляют при помешивании 3% раствор $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (из расчета 5 мл раствора на каждый сантиметр ванадия, фосфора, молибдена и т. д.) и 10 мл 30% раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Раствор нагревают до кипения и оставляют отстаиваться в течение 2—4 час. Осадок отфильтровывают и промывают 2—3% раствором CH_3COOH , затем растворяют в горячей азотной кислоте (1:1). К раствору приливают 10 мл H_2SO_4 (1:1), выпаривают до выделения паров, охлаждают, омывают стенки стакана (чашки) несколькими миллилитрами воды и опять выпаривают до появления паров. По охлаждении прибавляют 100—150 мл воды, размешивают, оставляют на несколько часов отстояться и отфильтровывают сульфат свинца. В фильтрате разделяют ванадий, молибден и другие металлы (см. раздел «Молибден»); если проба содержит только ванадий, его можно определить в этом растворе объемным путем (стр. 790).

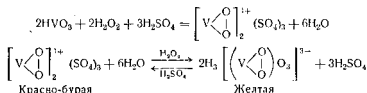
V. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

В зависимости от содержания ванадия для его определения применяют колориметрические, объемные или весовые методы. В практике анализа минерального сырья чаще всего приходится определять ванадий колориметрическим путем.

1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

Перекисный метод

Ванадий образует с перекисью водорода соединение, окрашенное в красно-бурый цвет. Избыток перекиси водорода ослабляет окраску; прибавление кислоты восстанавливает ее. По данным И. Мейера и А. Павлетта [8] красно-бурая окраска принадлежит соли, в которой ванадий играет роль катиона; эта соль подвергается гидролизу с образованием ортопероксованадиевой кислоты желтого цвета



Прибавление перекиси водорода благоприятствует гидролизу и смещает равновесие вправо; избыток кислоты сдвигает его влево.

Определение можно производить в сернистом или азотнокислом растворе. Кислотность не должна превышать 6 н.

Титан и молибден мешают колориметрическому определению ванадия, так как дают окраску с перекисью водорода. Влияние титана, заметное по более желтому тону окраски, можно устранить добавкой небольшого количества фторидов. Молибден должен быть предварительно отделен. При большом содержании железа добавляють фосфорную кислоту.

Хром с перекисью водорода дает яркосинюю окраску (надхромовая кислота), которая быстро исчезает, причем хром восстанавливается до трехвалентного. Раствор становится почти бесцветным при малом содержании хрома и приобретает зеленоватый оттенок при высоком его содержании. В последнем случае, а также в присутствии никеля, кобальта и других элементов, дающих окрашенные растворы, можно добавлять их к стандартному раствору до одинаковой окраски с испытуемым.

При разложении навески сплавлением приходится учитывать только хром и молибден.

Ход анализа. Раствор, подготовленный к анализу, подкисляют серной или азотной кислотой (8—10 мл на 100 мл раствора) и по каплям добавляют 3% раствор H_2O_2 , пока окраска не перестанет

усиливаться. Если в растворе присутствуют железо и титан, добавляют несколько капель плавиковой кислоты или раствора фторида. Если присутствует только железо, добавляют фосфорную кислоту.

Если окраска ванадия слишком интенсивна, раствор доводят в мерной колбе до определенного объема, берут аликвотную часть и разбавляют ее, добавив кислоту и 2—3 капли H_2O_2 .

Определение можно производить методом колориметрического титрования (при единичных анализах) или методом стандартных серий. Если плавиковая кислота не добавлялась, можно пользоваться колориметром или фотометром; в последнем случае применяют лиловый светофильтр.

Колориметрическое титрование. Испытуемый раствор и раствор для сравнения помещают в одинаковые стаканы и к раствору для сравнения добавляют те же количества кислоты и перекиси водорода, которые были добавлены к испытуемому раствору. Если прибавлялась плавиковая или фосфорная кислота, ее также добавляют в раствор для сравнения. Уравнивают объемы водой и в раствор для сравнения прибавляют из бюретки стандартный раствор ванадия до одинаковой окраски с испытуемым раствором.

Метод стандартных серий. Готовят шкалу для сравнения, помещая в пробирки или цилиндры раствор, содержащий те же количества кислоты и перекиси водорода, что и испытуемый раствор, и прибавляют из бюретки различные количества стандартного раствора ванадия. Перемешивают и сравнивают окраску испытуемого раствора с окраской шкалы стандартных растворов.

Реактивы

1. Перекись водорода — 3% раствор.

2. Стандартный раствор ванадия. 1,286 г NH_4VO_3 растворяют в воде, содержащей 20 мл конц. HNO_3 , и разбавляют водой до 1 л. В 1 мл такого раствора содержится 0,001 г V_2O_5 . Для проверки титра 20 мл раствора выпаривают до суха во взвешенной фарфоровой чашечке или тигле, прокалывают и взвешивают остаток ванадия.

При методе стандартных серий или колориметрическом титровании этот раствор применяют без разбавления; при работе с колориметром раствор разбавляют в 10 и более раз водой.

Фосфоровольфраматный метод (3, 7, 9)

Метод основан на образовании желтой фосфорнованадиево-вольфрамовой кислоты при прибавлении к кислому раствору ванадата фосфорной кислоты и вольфрамата натрия.

Этот метод более чувствителен, чем перекисный: при работе с фотоколориметром легко определяются десятые доли микрограмма ванадия в 1 мл; при визуальном определении количество ванадия должно быть не менее 1 μ в 1 мл.

Кроме ионов, имеющих собственную окраску, определению ванадия мешают следующие элементы:

1) калий и аммоний, образующие труднорастворимые фосфоровольфраматы или фосфорнованадиево-вольфрамовые соединения;

2) титан, цирконий, висмут, сурьма и олово, образующие трудно-растворимые фосфаты или основные соли; при разложении навески сплавлением титан и цирконий остаются в нерастворимом остатке;

3) молибден, образующий с реагентом желтую окраску; однако, по данным Сендзла [28], это влияние сказывается лишь при высокой концентрации молибдена (при отношении $\text{Mo} : \text{V}$ больше 200 : 1);

4) железо не мешает определению ванадия при отношении $\text{Fe} : \text{V} = 200 : 1$; добавления 15 мл H_3PO_4 (1 : 2) в этих случаях достаточно, чтобы связать железо (это количество фосфорной кислоты на результаты определения не влияет).

Ход анализа. Навеску руды или породы 0,1—0,5 г сплавляют с едкой щелочью или с содой и натриевой селитрой и выщелачивают сплав водой (стр. 784). Водную вытяжку отфильтровывают в мерную колбу емкостью 50 мл через промытый содой фильтр, нейтрализуют серной кислотой (1 : 1) по лакмусу, не давая раствору разогреваться, чтобы не выпал осадок кремневой кислоты, и добавляют избыток 1 мл той же кислоты. К раствору прибавляют 5 мл H_3PO_4 (1 : 2), подогревают¹, приливают 1 мл 5% раствора Na_2WO_4 , доводят объем до метки водой и перемешивают. Через 20—25 мин. колориметрируют. Если интенсивность окраски испытуемого раствора превышает интенсивность окраски раствора сравнения, содержащего 5 мл стандартного раствора ванадия, надо взять аликвотную часть, разбавить и добавить реактивы до той же концентрации. Окраски сравнивают в колориметре; при серийной работе сравнивают окраску со шкалой стандартных растворов.

При работе с фотоколориметром пользуются лиловым светофильтром. Калибровочную кривую строят, исходя из раствора, содержащего те же количества натриевых солей и остальных реактивов.

Приготовление окрашенного стандартного раствора

В колбе емкостью 50 мл растворяют 1 г Na_2CO_3 в 30 мл воды, нейтрализуют серной кислотой (1 : 1) и прибавляют избыток кислоты в 1 мл, затем добавляют 5 мл H_3PO_4 (1 : 2) и 1 мл 5% раствора Na_2WO_4 . Из бюретки прибавляют разбавленный в 10 раз стандартный раствор ванадия (стр. 788) до одинаковой окраски с пробой, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Определение ванадия в присутствии больших количеств хрома [4]

Метод основан на осаждении фосфорновольфрамованадиевого соединения солями аммония, причем хром остается в растворе. Осадок растворяют в едком натре; при подкислении раствора окраска комплексного соединения ванадия восстанавливается. По

¹ По данным М. Н. Гордеевой [4], подогревание раствора перед добавлением вольфрамата способствует быстрому установлению максимума интенсивности окраски.

данным М. Н. Гордесвой [4], хром не мешает даже при его содержании в пробе до 0,5 г.

Ход анализа. Подготовку раствора и добавление реактивов для получения комплексного соединения производят как обычно. Для отделения от хрома окрашенный раствор подогревают, добавляют 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или NH_4Cl и оставляют на 2—3 часа на теплой плитке; лучше оставить на ночь. Осадок отфильтровывают, промывают водой, содержащей немного серной кислоты и сульфата аммония, и растворяют в 3—5 мл 5% раствора NaOH . Раствор разбавляют водой, кипятят до удаления запаха аммиака, добавляют серную кислоту до пожелтения раствора и затем подкисляют до первоначальной концентрации. После этого колориметрируют ванадий как обычно.

2. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

Объемное определение ванадия широко применяется в металлургических лабораториях. При анализе минерального сырья относительно редко приходится встречаться с большим содержанием ванадия.

Чаще всего применяются методы, основанные на восстановлении пятивалентного ванадия до четырехвалентного. Восстановление пятивалентного ванадия до двухвалентного имеет тот недостаток, что двухвалентный ванадий очень легко окисляется.

Определение ванадия восстановлением сероводородом или сернистым газом

Восстановление пятивалентного ванадия сероводородом дает обычно несколько повышенные результаты; повидимому причиной этого является образование политионов. Поэтому восстановление сероводородом применяется лишь в присутствии тяжелых металлов и служит для ориентировочного определения ванадия.

В отсутствие металлов сероводородной группой пятивалентный ванадий непосредственно восстанавливают сернистым газом. Перед восстановлением к анализируемому раствору прибавляют раствор перманганата калия до розовой окраски для окисления возможных загрязнений.

Метод требует полного отсутствия железа, так как оно в этих условиях тоже восстанавливается и титруется перманганатом калия. Обычно ванадий определяют в водной вытяжке щелочного сплава или в фильтрате после обработки едким натром. Хром мешает определению ванадия, так как при температуре 60—80° он несколько окисляется перманганатом.

Ход анализа. Тяжелые металлы осаждают сероводородом из сернокислого раствора, содержащего 3—4 мл H_2SO_4 в 100 мл. Для предотвращения соосаждения ванадия к раствору перед осаждением лучше добавить 1—2 г винной кислоты или виннокислой соли. Оса-

док сульфидов отфильтровывают и промывают сероводородной водой; в фильтрате, окрашенном в голубой цвет соединениями четырехвалентного ванадия, удаляют сероводород кипячением в токе углекислого газа и титруют ванадий 0,1 н. раствором KMnO_4 при температуре 70—80°. Это определение является ориентировочным.

Оттитрованный раствор охлаждают, прибавляют к нему несколько миллилитров раствора сульфита натрия или сернистой кислоты, взбалтывают и оставляют на 10 мин. на холоду; затем удаляют избыток сернистого газа кипячением в токе углекислого газа, охлаждают до 70—80° и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 . Титрование при комнатной температуре даст нечеткий конец реакции.

1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 0,0051 г V или 0,0091 г V_2O_5 .

Определение ванадия восстановлением двухвалентным железом

К анализируемому сернокислому раствору, содержащему железо и ванадий, добавляют серную кислоту до концентрации 6 н. и окисляют перманганатом калия до появления слабой розовой окраски. Избыток перманганата разрушают прибавлением 10 мл 4% раствора MnSO_4 и 5—10 капель 1% раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (шавелевая кислота ванадия не восстанавливает). Затем прибавляют 3—5 капель фенолантрапиловой кислоты, причем раствор окрашивается в интенсивно-розовый цвет, и в зависимости от содержания ванадия титруют 0,02 н. или 0,1 н. раствором соли Мора до перехода окраски в желто-зеленую. Вместо фенолантрапиловой кислоты можно применить дифениламин с фосфорной кислотой и титровать до исчезновения синей окраски или же красную кровавую соль и титровать до появления голубой окраски.

Титр раствора соли Мора следует проверять ежедневно.

Определение ванадия в присутствии хрома

Определение ванадия в присутствии хрома можно выполнить персульфатным и потенциометрическим методами.

Персульфатный метод

В кислом растворе, содержащем хромат и ванадат, закисное железо восстанавливает хром до трехвалентного, а ванадий до четырехвалентного. Перманганат калия окисляет избыток закисного железа и ванадий; таким образом, разность между расходом закисного железа и перманганата калия отвечает содержанию хрома.

При последующем добавлении соли закисного железа к раствору восстанавливается только ванадий. Прибавленный затем к этому раствору персульфат на холоду окисляет только избыток закисного

железа, не затрагивая ни хрома, ни ванадия. После этого ванадий может быть оттитрован перманганатом калия.

Существенным недостатком этого метода является малоотчетливый конец реакции титрования ванадия, особенно при больших количествах хрома. Поэтому для определения малых количеств ванадия в хромовых рудах метод малопригоден.

Ход анализа. Навеску 0,5—3 г сплавляют с содой и перекисью натрия (стр. 785), сплав выщелачивают водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтрат подкисляют серной кислотой (1:2) и кипятят до полного разрушения перекиси. Раствор охлаждают и прибавляют из бюретки избыток раствора соли Мора; при этом окраска раствора переходит из желтой в изумрудно-зеленую.

Избыток соли Мора на холоду оттитровывают перманганатом калия.

К холодному раствору вновь прибавляют соль Мора — столько, чтобы ее с избытком хватило на восстановление ванадия и хрома. Раствор перемешивают, берут каплю его на фарфоровую пластинку и испытывают раствором красной кровяной соли; понижение указывает на избыток соли Мора. Этот избыток удаляют прибавлением 1,5% водного раствора персульфата аммония. Затем раствор нагревают до 30—35° (не выше!) и титруют ванадий перманганатом калия; хром при этой температуре не окисляется.

Реактивы

1. Соль Мора — 0,1 н. раствор. В 1 л воды, содержащей 50—60 мл конц. H_2SO_4 , растворяют 40 г соли Мора.

Титр раствора соли Мора устанавливают параллельным опытом — титрованием тем же раствором перманганата калия такого же объема соли Мора, какой пошел на титрование хрома. Разность в объемах при установке титра и при титровании избытка соли Мора отвечает количеству соли Мора, пошедшей на восстановление хрома.

2. Перманганат калия — 0,1 н. раствор.

3. Персульфат аммония — 1,5% водный раствор.

4. Красная кровяная соль — $K_2[Fe(CN)_6]$.

Потенциометрический метод [10]

Ванадий восстанавливают закисным железом в растворе, содержащем серную и фосфорную кислоты. В эквивалентной точке имеет место резкий скачок потенциала¹ (примерно 150 мв).

В качестве индикаторного электрода применяют платиновую проволоку или лучше платиновую сетку, так как она имеет большую поверхность.

Ход анализа. Навеску руды 1 г, а при содержании ванадия меньше 0,1% — до 3 г растворяют в кислотах или сплавляют со щелочью и окислителем. Сплав выщелачивают водой и вытяжку

¹ При очень высоком содержании хрома метод не вполне удовлетворителен, так как получается нечеткий скачок.

отфильтровывают (стр. 785). Фильтрат нейтрализуют серной кислотой, прибавляют 20 мл H_2SO_4 (1:3) и 10 мл H_3PO_4 (уд. вес 1,70), объем раствора доводят до 100 мл и обрабатывают избытком 2,5% раствора KMnO_4 . Затем раствор нагревают до кипения и прибавляют сульфат закисного железа в виде сухой соли до исчезновения окраски; нельзя допускать выпадения мути двуокиси марганца. Для полного восстановления хрома необходим небольшой избыток закисного железа.

После этого раствор охлаждают и переносят в сосуд для потенциметрического титрования. Пускают в ход мешалку и прибавляют из пипетки раствор перманганата калия до появления розовой окраски и еще 3 мл избытка. Чтобы обеспечить полное окисление ванадия, оставляют перманганат калия реагировать в течение 1 мин. и затем уничтожают розовую окраску прибавлением 25—30 мл 1,25% раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. После полного исчезновения розовой окраски устанавливается постоянный потенциал, указывающий на конец восстановления перманганата калия. После этого ванадий титруют солью закисного железа до скачка потенциала.

Реактивы

1. Соль закисного железа — титрованный раствор. К 5,6 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или 7,8 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ прибавляют 40 мл конц. H_2SO_4 и доводят водой до 1 л 1 мл раствора отвечает примерно 1 мг V. Титр устанавливают по перманганату калия.
2. Сульфат закисного железа или соль Мора — кристаллические.
3. Перманганат калия — 2,5% водный раствор.
4. Щавелевая кислота — 1,25% водный раствор.

3. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

Весовое определение ванадия может быть выполнено осаждением его купферомом или таннином.

Осаждение ванадия купферомом

Осаждение ванадия купферомом чаще всего применяется для отделения его от больших количеств хрома. От большинства элементов, осаждаемых купферомом, ванадий отделяется при сплавлении и извлечении сплава водой; молибден, мышьяк и другие элементы могут быть предварительно отделены сероводородом.

Ход анализа. Водную вытяжку сплава подкисляют серной или соляной кислотой, выпаривают для выделения кремневой кислоты и удаляют последнюю обычным методом. Фильтрат подкисляют серной или соляной кислотой до концентрации 5—6 мл кислоты на 100 мл раствора. Если проба содержит хром, он должен быть восстановлен до трехвалентного; удобнее всего восстанавливать перекисью водорода. Осаждение при содержании ванадия в миллиграммах произойдет из объема 50—100 мл; если ванадия меньше 1 мг, осаждение его будет неполным. В этом случае следует перед оса-

жлением купферонам добавить в качестве соосадителя 10—15 мг FeCl_3 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

К раствору ванадия при постоянном помешивании на холоду прибавляют по каплям 4—6% водный раствор купферона. Сейчас же выпадает темнокрасный осадок. Наличие избытка реагента узнается по просветлению раствора и образованию белого исчезающего осадка нитрозофенилгидроксиламина. После этого добавляют еще 1 мл раствора купферона; большого избытка последнего следует избегать, так как он частично растворяет ванадий. Сейчас же по отставании осадок фильтруют (лучше при отсасывании через фильтр с платиновым конусом) и промывают 1% раствором HCl , содержащим немного купферона. Затем фильтр с осадком высушивают и озоляют в платиновом тигле. Полученную пятиокись ванадия нагревают до расплавления; если осадок только спекается, это указывает на загрязнение. Для очистки полученную пятиокись ванадия сплавляют с небольшим количеством соды, сплав выщелачивают водой и отфильтровывают нерастворимый остаток; фильтрат подкисляют соляной кислотой; если он окрашен хроматом — прибавляют 2—3 капли перекиси водорода и повторяют осаждение купферонам. Осадок прокалывают до плавления и взвешивают пятиокись ванадия. При малых количествах ванадия лучше растворить пятиокись в кислоте и определить ванадий колориметрическим путем. Наличие железа (если оно вводилось при осаждении купферонам) колориметрическому определению не мешает.

Реактивы

1. Купферон — 4% или 6% водный раствор.
2. Промывная жидкость — 1% раствор HCl , в 100 мл которого содержится 5—6 мл раствора купферона.

Осаждение ванадия таннином

Для очень малых количеств ванадия удобен метод осаждения его таннином. Осадок таннинового соединения ванадия имеет интенсивную синю-черную окраску и очень объемист.

Осаждение производят из почти нейтрального раствора в присутствии хлорида и ацетата аммония; винная кислота не мешает осаждению ванадия.

VI. ПОВЕДЕНИЕ ВАНАДИЯ В ХОДЕ АНАЛИЗА И СХЕМЫ ЕГО АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В МАТЕРИАЛАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

1. ВЛИЯНИЕ ПРИСУТСТВИЯ ВАНАДИЯ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В обычном ходе полного анализа ванадий соосаждается с гидроксидами железа и алюминия; осаждение ванадия практически можно считать количественным, если содержание железа и алюми-

ния превышает содержание ванадия более чем в 10 раз. При определении алюминия по разности следует вносить поправку на ванадий.

Ванадий искажает результаты определения железа. При действии слабых восстановителей (сероводород, сернистый газ) ванадий восстанавливается до четырехвалентного и титруется вместе с железом; на его содержание может быть введена поправка. Об определении железа восстановлением хлоридом олова и титрованием бихроматом в присутствии ванадия — см. стр. 308.

При осаждении фосфора молибдатным методом пятивалентный ванадий количественно соосаждается с фосфором, если содержание последнего превышает содержание ванадия более чем в 5 раз; если ванадия больше, чем фосфора, осадок фосформолибдата может совсем не образоваться. Примесь ванадия заметна по оранжевому оттенку осадка. Ввиду сказанного при осаждении фосфора в присутствии ванадия последний должен быть предварительно восстановлен до четырехвалентного.

Ванадий мешает колориметрическому определению титана перекисным методом и хрома дифенилкарбазидным методом; при этих определениях ванадий должен быть предварительно удален.

2. СХЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ В ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Железные руды. Из некоторых бурых железняков ванадий количественно извлекается азотной кислотой; как правило, он переводится в раствор сплавлением руды с едкой щелочью и перекисью натрия или с содой и селитрой. При определении ванадия фосфоровольфраматным методом следует применять только натриевые плавления. Ванадий переходит в водную вытяжку сплава; если при подкислении выделяется кремневая кислота, раствор выпаривают с азотной кислотой для удаления большей части кремнезема. Не следует выпаривать растворы с серной кислотой, так как при этом возможны пониженные результаты для ванадия. В полученном растворе ванадий определяется перекисным или фосфоровольфраматным методом.

При анализе титаномагнетитов с повышенным содержанием ванадия иногда, после однократного сплавления, последний не количественно извлекается водой. Необходимо более длительное сплавление чем обычно; нерастворимые остатки следует проверять на ванадий повторным сплавлением. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, сплавление с содой и селитрой в платиновых тиглях дает в этих случаях более надежные результаты, чем сплавление со щелочью и перекисью натрия.

При высоком содержании титана лучше применять фосфоровольфраматный метод колориметрического определения ванадия, так как часть титана иногда переходит в водную вытяжку. Окраску титана при перекисном методе можно подавить добавкой плавиковой

кислоты, однако больших количеств последней прибавлять не следует во избежание помутнения раствора.

При объемном определении титана ванадий или отделяется предвзрительно щелочной плавкой и извлечением сплава водой или может быть оттитрован вместе с титаном; в этом случае на содержание ванадия вносится поправка. Ванадий восстанавливается металлическим цинком до двухвалентного и при последующем титровании раствором трехвалентного железа окисляется до четырехвалентного.

Хромиты. Содержание ванадия в хромитах выражается обычно сотыми, редко десятыми долями процента при десятках процентов хрома. Как указывалось на стр. 792, в этих случаях без отделения хрома объемные методы дают лишь приближенные результаты. Наиболее надежным является вариант фосфоровольфраматного колориметрического метода, при котором комплексное соединение осаждают аммонийными солями (стр. 789). Можно также отделить ванадий осаждением купфером после предварительного восстановления хрома (стр. 793). При очень малом содержании ванадия в качестве коллектора добавляют соли окисного железа (10—15 мг в пересчете на железо). Прокаленный осадок сплавляют с содой, сплав выщелачивают водой и ванадий определяют колориметрическим методом. Еще лучше удалять хром электролизом на ртутном катоде (стр. 335).

Руды тяжелых металлов. Чаше всего в рудах тяжелых металлов ванадий связан со свинцом. Как показал опыт лаборатории ВСЕГЕИ, в присутствии больших количеств свинца ванадий не количественно переходит в водную вытяжку щелочного сплава. Поэтому в таких случаях следует руду разлагать азотной кислотой; нерастворимый остаток сплавляют, сплав выщелачивают водой и в водной вытяжке определяют ванадий колориметрическим путем. Для определения основного количества ванадия в азотнокислой вытяжке возможны два пути анализа: или отделение тяжелых металлов сероводородом после выпаривания с серной кислотой и удаления свинца или выделение ванадия (вместе с мышьяком, молибденом и др.) в виде ванадата свинца; если содержание свинца в пробе недостаточно, добавляют раствор уксуса (стр. 786).

Силикаты. Пробу обычно разлагают сплавлением с содой и селитрой; при очень высоком содержании кремнезема можно разложить ее плавиковой и азотной кислотами (стр. 785). Ванадий определяют колориметрическим путем, перекисным или фосфоровольфраматным методом.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Аллмарин И. П. Ж. прикл. хим., XVII, 83 (1944).
- 2 Бабко А. К., Волкова А. И. Зав. лаб. № 5, 518 (1952).
- 3 Виноградов А. И. ДАН СССР, № 10, 249 (1931).

4. Морачевский Ю. В., Гордеева М. Н. Вестник ЛГУ, № 11, 139 (1955).
 5. Сырокомский В. С. Анализ железных и марганцевых руд, Металлургия, 1950.
 6. Сырокомский В. С., Клименко Ю. В. Ванатаметрия, Металлургия, 1950.
 7. Финкельштейн Д. Н. Зав. лаб., № 10, 1183 (1951).
 8. Meyer J., Pawlitta A. Z. anal. Chem., 69, 15 (1926).
 9. Sandell E. B. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 28, 336 (1936).
 10. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. T. I, Дюссельдорф, 1939.
-

МОЛНБДЕН

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Наиболее распространенным минералом молибдена является *молибденит*, или *молибденовый блеск* MoS_2 , свинцово-серого цвета, похожий на графит, жирный на ощупь. Встречается с кислыми изверженными породами главным образом с гранитами и гранодиоритами. Широко распространен в гидротермальных кварцевых жилах; для молибденита вообще характерно нахождение с кварцем. Иногда молибдениту сопутствуют слюды, флюорит, вольфрамит, сульфиды меди, железа, цинка. Молибденит разлагается азотной кислотой.

В зонах окисления молибден представлен молибдатами. *Повелит* CaMoO_4 встречается в зонах окисления молибденовых месторождений, иногда и в первичных рудах. Часто содержит изоморфную примесь вольфрама; содержание трехокси вольфрама доходит до 10%. *Ферримолибдит* $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ является продуктом изменения молибденита. *Вульфенит* PbMoO_4 приурочен к зонам окисления свинцово-цинковых месторождений. Окисленные минералы молибдена растворимы в разбавленных минеральных кислотах и разлагаются содой и аммиаком.

Молибден широко распространен в рассеянном состоянии, часто сопутствует меди, висмуту, а также встречается в горючих сланцах.

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Молибден образует ряд окислов. Наиболее устойчивым является его высший окисел — трехокись молибдена, или молибденовый ангидрид, высокоплавкий (т. пл. 800°) белый порошок, желтеющий при нагревании. Трехокись молибдена ограниченно растворима в воде и несколько лучше в соляной и азотной кислотах; растворяется в плавиковой и концентрированной серной кислотах, в щелочах и аммиаке. При нагревании выше 400° трехокись молибдена начинает возгоняться.

При осторожном подкислении растворов щелочных молибдатов выделяется студенистая молибденовая кислота. Известны две формы ее — белая и желтая. Обе формы молибденовой кислоты растворимы в щелочах, карбонатах щелочных металлов, аммиаке и в избытке минеральной кислоты.

Молибдаты весьма разнообразны. При избытке щелочи образуются нормальные молибдаты типа M_2MoO_4 . В отсутствие избытка щелочи образуются полимолибдаты с общей формулой $mM_2O \cdot nMoO_3 \cdot lH_2O$, где n больше m . Наиболее устойчивы парамолибдаты $3M_2O \cdot 7MoO_3 \cdot lH_2O$; таким парамолибдатом является продажный молибденовокислый аммоний $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.

Молибдаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде, остальные, как правило, нерастворимы. В анализе имеет широкое применение молибдат свинца $PbMoO_4$, кристаллический осадок песочного цвета, не растворимый в разбавленной уксусной кислоте. Молибдаты свинца и кальция довольно устойчивы при прокаливании.

Нитрат закиси ртути в нейтральном растворе осаждает молибден (вместе с ванадием, вольфрамом, шестивалентным хромом и др.).

Сероводород осаждает сульфид молибдена MoS_3 коричневого цвета. Осаждение молибдена протекает не полностью из-за частичного его восстановления. Сульфид молибдена растворяется в сульфиде щелочных металлов и в сульфиде аммония, причем образуется красный раствор тиосоли.

Для молибдена характерна склонность к образованию гетерополикислот; многие из них применяются в аналитической практике (например фосформолибденовая, кремнемолибденовая).

При действии слабых восстановителей молибден восстанавливается до пятивалентного с образованием голубых коллоидных растворов; более сильные восстановители переводят его в трехвалентный. Эти реакции находят применение при определении молибдена объемным методом.

С роданидами в присутствии восстановителя молибден образует комплексное соединение пятивалентного молибдена, интенсивно окрашенное в оранжево-красный цвет. Избыток восстановителя восстанавливает молибден в сильноокислой среде до трехвалентного соединения, имеющего бледножелтый цвет. Реакция с роданидами лежит в основе колориметрического определения молибдена. Эфир, насыщенный соляной кислотой, извлекает из растворов роданидный молибденовый комплекс вместе с роданидом железа.

Ксантогенат калия в слабокислом растворе образует с молибденом комплексное соединение красно-фиолетового цвета. В тех же условиях получают окрашенные растворы ксантогенатов некоторых других металлов.

Характерной качественной пробой на молибден является реакция с концентрированной серной кислотой. Если такой кислотой смочить порошок молибденовой руды, выпарить кислоту досуха, затем прибавить еще 1—2 капли H_2SO_4 и еще раз выпарить, то получается остаток темноголубого цвета. При малом количестве молибдена окраска появляется, если на остаток после выпаривания подышать.

III. МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЛИБДЕНОВЫХ РУД И МИНЕРАЛОВ

Для перевода молибдена в раствор можно пользоваться как сплавлением с едкими щелочами, так и разложением пробы кислотами. Предварительное прокаливание навески недопустимо, так как при этом может быть потеряна значительная часть молибдена.

1. РАЗЛОЖЕНИЕ СПЛАВЛЕНИЕМ

В качестве плавней применяются перекись натрия, едкие щелочи и их карбонаты. При обработке сплава водой молибден переходит в водную вытяжку. Если сплавление (или спекание) производилось без окислителя, рекомендуется водную вытяжку вместе с нерастворимым остатком кипятить с перекисью водорода, чтобы обеспечить полное окисление молибдена до шестивалентного, так как соединения молибдена низшей валентности плохо растворяются в щелочных растворах. Проведение сплавления описано при изложении колориметрического определения (стр. 806).

2. РАЗЛОЖЕНИЕ КИСЛОТАМИ

Окисленные минералы молибдена растворяются в разбавленных кислотах; молибденит разлагается концентрированной азотной кислотой. Растворение руд, содержащих молибденит, нередко затрудняется тем, что частички молибденита всплывают на поверхность и затем поднимаются по стенкам сосуда. Подробнее об этом сказано при описании хода анализа колориметрическим методом.

IV. ПОВЕДЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ХОДЕ АНАЛИЗА И МЕТОДЫ ЕГО ОТДЕЛЕНИЯ

При прокаливании навески значительная часть молибдена теряется, молибден, связанный с кальцием или свинцом, остается в прокаленном остатке. Молибден, находящийся в рассеянном состоянии в силикатных породах, в обычном ходе силикатного анализа в основной массе остается в растворе и попадает в фильтрат после осаждения магния; часть его увлекается осадком полуторных окислов. В присутствии молибдена в этот осадок может частично попасть и кальций в виде молибдата кальция. В рудах, содержащих цветные металлы, молибден обычно приходится выделять, так как его присутствие мешает определению ряда элементов.

Методы отделения молибдена от сопутствующих элементов зависят от способа разложения пробы и метода конечного определения молибдена.

1. ОТДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА ЕДКИМИ ЩЕЛОЧАМИ

Отделение молибдена едкими щелочами осуществляется извлечением его водой из щелочного сплава или кипячением анализируемого раствора с едким натром. Этим путем молибден легко отделяется, например, от больших количеств железа.

2. ОТДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА АММИАКОМ

Отделение молибдена аммиаком широко практикуется в анализе. В присутствии достаточного количества железа этим методом можно отделить молибден от небольших количеств вольфрама, ванадия, фосфора и мышьяка, переходящих вместе с молибденом в раствор при обработке щелочами.

Ход анализа. Анализируемый кислый раствор выпаривают до кашнеобразного состояния (для удаления большей части кислоты), прибавляют 20—30 мл воды, нейтрализуют аммиаком (не доводя до муты), нагревают почти до кипения и тонкой струей, при сильном перемешивании, вливают в 75—100 мл нагретого также почти до кипения 10% NH_4OH . Дают осадку осесть, фильтруют его и промывают горячей водой, содержащей аммиак. Затем осадок растворяют в соляной кислоте и снова переосаждают таким же образом. При больших осадках необходимо третье переосаждение. Длительного нагревания с аммиаком следует избегать, так как при удалении избытка аммиака молибден может частично осесть в виде молибдата железа.

Если содержание железа в пробе недостаточно, то к анализируемому раствору добавляют перед осаждением аммиаком раствор хлорного железа. Количество железа в растворе должно быть не менее десятикратного по отношению к фосфору, мышьяку и вольфраму. При больших количествах вольфрама отделение последнего может быть неполным.

В присутствии значительных количеств свинца и кальция часть молибдена увлекается в осадок. В таких случаях необходимо до обработки анализируемого раствора аммиаком отделить большую часть свинца и кальция серной кислотой.

3. ОТДЕЛЕНИЕ В ВИДЕ МОЛИБДАТА СВИНЦА

Отделение в виде молибдата свинца является одним из основных методов выделения молибдена и применяется при его весовом определении, а также для отделения молибдена от меди. Ванадий, вольфрам, шестивалентный хром и пятивалентный мышьяк осаждаются вместе с молибденом.

Ход анализа описан при изложении весового метода определения молибдена (стр. 810).

4. ОТДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА СЕРОВОДОРОДОМ

Метод отделения молибдена сероводородом в рядовых анализах применяется редко, так как полное осаждение молибдена, особенно при большом его содержании, достигается довольно сложными путями. При осаждении сероводородом, в особенности в солянокислой среде, молибден нередко частично восстанавливается, образуя голубые коллоидные растворы. Из этих растворов выделить молибден сероводородом удается только после его окисления. Если проба не содержит ванадия, также дающего при пропускании сероводорода растворы голубого цвета, то эта окраска может служить признаком неполного выделения молибдена. Присутствие железа благоприятно действует на выделение молибдена.

Чтобы добиться полного выделения молибдена, рекомендуются приемы осаждения под давлением и осаждения без применения давления.

Осаждение под давлением

Раствор, содержащий молибден, может насыщаться сероводородом в аммиачном растворе с последующим подкислением или в слабоокислом (сернистокислым) растворе. Если проба содержит вольфрам или ванадий, следует прибавить 1—3 г винной кислоты или виннокислой соли.

Осаждение из аммиачного раствора. Аммиачный раствор помещают в узкогорлую толстостенную склянку объемом 200—300 мл и пропускают через него сероводород в течение 15—20 мин. При этом образуется тиосульфид молибдена; при заметном ее содержании раствор окрашивается в красный цвет. Затем раствор осторожно подкисляют серной кислотой (1:1) так, чтобы концентрация ее не превышала 2% по объему. При этом наблюдается бурное выделение сероводорода и осаждение сульфида молибдена в виде бурых хлопьев.

$$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{MoS}_3 + \text{H}_2\text{S}$$

Склянка для осаждения молибдена под давлением

Сероводород пропускают еще 5—10 мин. и доливают раствор в склянку сероводородной водой так, чтобы он занял не более трех четвертей объема (иначе склянку разорвет). Склянку закрывают резиновой пробкой и закрепляют специальным проволочным зажимом (см. рисунок), состоящим из двух металлических пластинок, соединенных отрезками проволоки диаметром 1—2 мм. Нижняя пластинка закреплена неподвижно, а верхняя может передвигаться и закрепляться гайками на верхних концах проволоки, снабженных винтовой нарезкой. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, случаи

разрыва склянок с таким зажимом несравненно реже, чем при обвязывании горлышка с пробкой.

Склянку подвешивают на металлическом или стеклянном стержне в бане с водой так, чтобы склянка не соприкасалась с ее дном, нагревают до кипения и кипятят пять минут. После полного охлаждения склянку вынимают, раствор фильтруют и промывают подкисленной сероводородной водой. Осадок в кислотах растворяется с трудом. Для растворения осадка рекомендуется применять смесь азотной кислоты с бромной водой или с хлоратом калия.

Осаждение из кислого раствора. Через раствор, помещенный в узкогорлую склянку и содержащий 2—3% свободной H_2SO_4 , пропускают сероводород в течение 15—20 мин. Затем склянку закрывают; весь дальнейший анализ ведется так же, как при аммиачном методе.

Осаждение без применения давления

Осаждение молибдена без применения давления лучше начинать пропусканием сероводорода через аммиачный раствор с последующим подкислением раствора серной или соляной кислотой. Из сернокислого раствора молибден осаждают при кислотности среды, равной 0,02—0,1 нормальности. Осаждение молибдена из солянокислого раствора протекает менее полно. Осаждение производят пропусканием сильной струи сероводорода через раствор, нагретый до 80°. По данным В. Р. Шеллера [37] осаждение является количественным, если содержание молибдена не превышает 30 мг в 100 мл раствора.

Для извлечения оставшегося в растворе молибдена фильтрат от основного осадка кипятят для удаления сероводорода, затем окисляют молибден кипячением с персульфатом аммония и повторяют осаждение сероводородом в тех же условиях.

V. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Для определения молибдена достаточно надежными являются колориметрический, объемный и весовой методы.

При анализе минерального сырья наибольшее распространение имеет колориметрический метод. Этим методом определяется молибден при его содержании от тысячных до десятых долей процента. Метод характеризуется высокой чувствительностью и воспроизводимостью при относительно малой затрате времени.

При содержании молибдена, выражающемся десятками процентов, наиболее надежно объемное определение. Объемные методы, широко используемые при анализе металлов или продуктов обогащения руд, при анализе сырья применяются реже, так как пробы с высоким содержанием молибдена относительно редки.

Весовое определение молибдена в форме молибдата свинца применяется довольно часто для богатых руд, а также для установки титра стандартных растворов. Менее распространено определение молибдена в виде окиси. Этот метод имеет ряд недостатков, о которых сказано на стр. 812.

1. ВЫБОР МЕТОДА РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОБЫ

Для колориметрического определения молибдена можно применять как кислотную обработку, так и разложение пробы сплавлением. Сплавление следует безусловно предпочесть для материалов, содержащих органические вещества, а также при высоком содержании железа или никеля. В остальных случаях методы разложения пробы равноценны.

Для весового и объемного методов определения молибдена следует применять разложение пробы кислотами с последующим отделением молибдена аммиаком. Разложение пробы сплавлением, с переводом молибдена в водную вытяжку сплава, не является рациональным, так как с молибденом переходят в вытяжку мешающие определению элементы (вольфрам, ванадий, хром). Железо, отделяемое от молибдена при этом методе, приходится затем добавлять для осаждения указанных выше элементов. Поэтому сплавление можно применять только при отсутствии хрома, вольфрама и ванадия.

При высоком содержании свинца или кальция основную массу этих элементов лучше отделять в начале анализа выпариванием с серной кислотой.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДАТА

Метод основан на образовании (в присутствии роданида и восстановителя) комплексного соединения пентавалентного молибдена, окрашенного в оранжево-красный цвет. В качестве восстановителя обычно пользуются хлоридом олова или тиомочевинной [34].

Разложение руды можно осуществить сплавлением (или спеканием) со щелочами или обработкой кислотами. В присутствии органических веществ (например при анализе горючих сланцев) следует использовать сплавление, так как при разложении кислотами получаются окрашенные растворы.

Колориметрирование может производиться в сернокислом или солянокислом растворе. Присутствие азотной (но не азотистой) кислоты допускается. Окраска наиболее устойчива и лучше развивается в растворе, содержащем избыток 7—8% H_2SO_4 (по объему). При содержании серной кислоты менее 5% замедляется восстановление роданида железа. При большом избытке серной кислоты (свыше 10% по объему) окраска молибденового комплекса менее устойчива.

Прибавление соли трехвалентного железа в количестве, приблизительно равном количеству молибдена, дает более интенсивную и устойчивую окраску. Большие количества железа определению не мешают, но замедляют процесс восстановления. Разложение проб с высоким содержанием железа лучше осуществлять сплавлением, либо отделять железо аммиаком или едким натром.

Определение может производиться как в водном растворе [4], так и с экстракцией молибденового комплекса органическими растворителями. Определение с применением экстракции особенно ценно при малом содержании молибдена, так как окрашенное соединение может быть извлечено небольшим объемом растворителя. Кроме того, окраска молибденового комплекса в органическом растворителе более устойчива. Устойчивость окраски резко уменьшается с повышением температуры, а при температуре ниже 10° замедляется развитие окраски. Рекомендуется при повышенной температуре помещения (выше 20°) охлаждать растворы (погружением в воду) во время приливания реактивов и перед определением.

В качестве растворителей применяют бутиловый и амиловый спирты, этиловый эфир, амилацетат и некоторые другие вещества. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, наиболее удобен *n*-бутиловый спирт, который имеет более высокую точку кипения, чем этиловый эфир, и не обладает неприятным запахом амилового спирта.

Растворитель должен быть свободен от мешающих примесей. Очистка его достигается взбалтыванием в делительной воронке с равным объемом воды. Добавление к растворителю водного раствора роданида и хлорида олова не должно вызывать появления окраски. Отработанный растворитель регенерируется перегонкой.

Если присутствует вольфрам, дающий с роданидами желтое окрашивание, то влияние его устраняется прибавлением винной или лимонной кислоты. Образующееся комплексное соединение вольфрама с винной кислотой не реагирует с роданидами.

Определению молибдена роданидным методом мешают хром и ванадий, образующие в этих условиях окрашенные растворы. Влияние этих элементов проявляется в меньшей степени, когда применяется метод экстракции или хром и ванадий добавляются к эталону.

Разложение руды

Разложение кислотами. Навеску тщательно растертой руды 0,5—1 г смачивают водой, прибавляют 5—10 мл конц. HNO_3 и оставляют на час (можно на ночь). Затем прибавляют тройной объем концентрированной соляной кислоты, нагревают до кипения, кипятят 5—10 мин., слегка охлаждают, добавляют 20 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до паров. Раствор охлаждают, прибавляют

немного воды и снова выпаривают до выделения паров для полного удаления азотной кислоты.

Если руда содержит молибденит, то он при разложении часто всплывает на поверхность, образуя темносерую пленку, постепенно поднимающуюся по стенкам. При недостаточно тонком измельчении можно заметить блестящие черные точки, которые растворяются с трудом. Надо внимательно следить за разложением пробы, чтобы полностью перевести молибденит в раствор. Для ускорения разложения пленку молибденита можно смыть со стенок спиртом (1—2 мл). По охлаждении прибавляют к сульфатному остатку 30—40 мл воды и нагревают до кипения, чтобы перевести в раствор серноокислые соли. Если проба содержит медь, добавляют несколько кусочков металлического алюминия (0,2—0,3 г) и кипятят до обесивчивания раствора. Медь осаждается на алюминии в виде губчатой массы. Если медь предварительно не удалена из анализируемого раствора обработкой алюминием, то возможно образование с роданидами белого осадка одновалентной роданистой меди; этот осадок может быть отфильтрован перед колориметрированием раствора.

Нерастворимый остаток (вместе с алюминием, если отделялась медь) отфильтровывают и фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 100 мл. Осадок промывают горячим 1% раствором H_2SO_4 , затем один-два раза 2% раствором Na_2CO_3 и наконец один раз горячей водой. Полученный раствор должен содержать избыток серной кислоты около 7% по объему. Если при выпаривании удалено слишком много кислоты, к фильтрату добавляют серную кислоту. Раствор в колбе по охлаждении доводят до метки и перемешивают.

Разложение сплавлением или спеканием. Навеску руды 0,5—1 г сплавляют в железном тигле с 6—8-кратным количеством едкого натра. В присутствии сульфидов и больших количеств закисного железа рекомендуется добавить к щелочи 0,5 г перекиси натрия. Можно сплавлять и с одной перекисью натрия (6—8-кратное количество), но при этом больше портятся тигли.

Э. А. Остроумов [4] рекомендует производить спекание с двукратным количеством перекиси натрия в течение 10 мин. на паяльной горелке. Можно также сплавлять пробу с карбонатами щелочных металлов.

При большом содержании органических веществ сплавление со щелочами и в особенности с перекисью натрия протекает очень бурно. В этом случае нагревание начинают очень осторожно, не допуская вспышек на поверхности сплава, так как при этом возможны потери молибдена. После прекращения вспенивания смесь нагревают еще минут пять при температуре темнокрасного каления.

По охлаждении сплав выщелачивают водой. Если сплавление проводилось без перекиси натрия, то вытяжку вместе с остатком кипятят с 2—3 мл 3% H_2O_2 , чтобы обеспечить полное окисление молибдена до шестивалентного, так как соединения молибдена низкой валентности плохо растворяются в щелочах.

Если в водную вытяжку перешла медь (фиолетовый оттенок), то раствор кипятят в течение 5 мин. с несколькими каплями формалина, после чего фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл и промывают нерастворимый остаток горячей водой. По охлаждении раствор разбавляют водой до метки и перемешивают.

Применяемые для сплавления тигли необходимо проверить на содержание молибдена. Количество молибдена, переходящее при сплавлении в раствор, зависит от температуры сплавления и его продолжительности; поэтому холодная проба не дает надежной поправки. Если в тиглях содержится заметное количество молибдена, то ими нельзя пользоваться; при отсутствии других тиглей следует применить разложение пробы кислотами.

Колориметрическое определение молибдена в отсутствие вольфрама

Метод с применением экстракции. В мерный цилиндр с притертой пробкой или цилиндр Эггерца отбирают 10—20 мл раствора, подготовленного к анализу, нейтрализуют серной кислотой (1:1) по лакмусу, взбалтывают, приоткрывая пробку, чтобы выпустить углекислый газ (если проба разложена сплавлением), и добавляют 2—3 мл избытка кислоты. Если проба разложена кислотами, серную кислоту добавлять не надо. Затем последовательно приливают 2,5 мл раствора роданида (реактив 1), 1 мл раствора соли трехвалентного железа (реактив 2) и 3—5 мл раствора хлорида олова (реактив 3).

После прибавления каждого реактива раствор взбалтывают и охлаждают. Соблюдать указанный порядок прибавления реактивов обязательно.

От прибавления роданида раствор приобретает красную окраску роданистого соединения железа; после взбалтывания с хлоридом олова окраска железа постепенно исчезает и выступает оранжево-красная окраска молибденового соединения. Если окраска железа исчезает очень медленно (более минуты), то это указывает на недостаточное количество хлорида олова.

К раствору, в зависимости от интенсивности его окраски, прибавляют 2—10 мл эфира или другого органического растворителя (реактив 6). Раствор взбалтывают и после разделения слоев и обесцвечивания водного слоя сравнивают окраску с серией стандартных растворов или же отделяют эфирный слой и определяют молибден с помощью колориметра или фотометра.

Если окраска слишком интенсивна, берут меньшую аликвотную часть или отбирают пипеткой часть раствора в другую мерную колбу и доводят до метки разбавленной серной кислотой (реактив 7а). При очень малом содержании молибдена берут 50 мл раствора и 1—2 мл эфира или повторяют определение из большей навески.

Содержание молибдена вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mo} = \frac{V_2 T V_1 (10)}{V_1 a}$$

где V_1 — объем стандартного раствора, мл;

T — титр стандартного раствора;

V_2 — общий объем испытуемого раствора, мл;

V_1 — объем испытуемого раствора, взятый для определения, мл;

a — навеска, г.

При работе с колориметром окрашенный слой отделяют в делительной воронке. При значительном содержании молибдена повторяют экстрагирование и если повторная вытяжка окрашена, присоединяют ее к первой. Измеряют объем эфирного раствора и сравнивают со стандартным раствором в колориметре Дюбоска. Высота столбиков стандартного и испытуемого растворов должна различаться не более чем в два раза.

Фотоколориметрическое определение проводится с применением синего светофильтра (максимум пропускания при 450—500 мμ). Калибровочную кривую строят на стандартных растворах, содержащих те же соли, что и проба.

Приготовление шкалы стандартных растворов

В мерные цилиндры с притертыми пробками отмеривают из микробюретки 0,01—0,5 мл стандартного раствора молибдена. Объем в каждом цилиндре доводят до 10 мл 7% раствором H_2SO_4 (реактив 7а) если проба была разложена кислотами, и серной кислотой, содержащей то же количество соли щелочного металла, как и испытуемый раствор (реактив 7б), если проба была разложена сплавлением. После этого прибавляют растворы роданида, соли железа, хлорида олова и растворителя в тех же количествах и в том же порядке, как к испытуемому раствору (при разложении кислотами соль железа к испытуемому раствору можно не прибавлять, но прибавление ее к стандартному раствору обязательно).

Через 10—15 мин. сравнивают окраски. Если окраска пробы приходится между двумя стандартами, готовят стандарт с промежуточным содержанием молибдена. Надо, разумеется, строго следить, чтобы объемы эфирного слоя стандарта и пробы были одинаковы.

Метод без применения экстракции. Весь ход подготовки пробы такой же, как при методе с применением экстракции. После прибавления всех реактивов раствор доводят до определенного объема (50 или 100 мл) и через 15 мин. колориметрируют, пользуясь колориметром или шкалой стандартных растворов, приготовленных в тех же условиях и разбавленных до того же объема. При малом содержании молибдена целесообразно просматривать растворы вертикально, сверху вниз.

Следует иметь в виду, что в водных растворах окраска менее устойчива, чем в органических растворителях. Колориметрирование

следует заканчивать в течение часа с момента получения окраски. Если окраска ослабевает или у поверхности появляется красноватый оттенок, то следует добавить хлористое олово.

Окраска водных растворов чувствительна к повышенной температуре. В условиях жаркого климата следует охлаждать пробы и проводить работу возможно быстрее. Опасность заключается также в том, что обесцвечивание стандартного и анализируемого растворов может происходить с различной скоростью. Это надо учитывать и при фотоколориметрическом определении при построении калибровочной кривой.

Колориметрическое определение молибдена в присутствии вольфрама

Вольфрам дает с роданидами зеленовато-желтые растворы; окрашенное соединение также извлекается органическими растворителями.

Вольфрам связывают виннокислыми солями в бесцветное комплексное соединение, не реагирующее с роданидами.

Ход анализа. К взятой из мерной колбы пробе раствора прибавляют, в зависимости от содержания вольфрама, 2—5 мл виннокислого раствора (реактив 5) из расчета 3 г винной кислоты на 1 г WO_3 . При определении молибдена в вольфрамовых концентратах приходится прибавлять 10—12 мл виннокислого раствора. Дальнейший ход анализа такой же, как в отсутствие вольфрама.

При определении молибдена в вольфрамовых концентратах и минералах нельзя допускать выпадения вольфрамовой кислоты в осадок; как показывает опыт, этот осадок может увлечь значительную часть молибдена.

Реактивы

1. Роданид калия или аммония — 25% раствор.
2. Железороданидные кислоты или хлорное железо — 1% раствор.
3. Дихлористое олово — 10% раствор 10 г кристаллического $SnCl_2$ растворяют при нагревании в 10 мл конц. H_2SO_4 и разбавляют до 100 мл водой. Лучше готовить раствор небольшими порциями и пользоваться свежеприготовленным. При хранении раствора полезно добавить к нему несколько кусочков металлического олова.
4. Стандартный раствор молибдена. 1,85 г молибдата аммония растворяют в дистиллированной воде, переносят раствор в мерную колбу емкостью 1 л и доливают до метки водой. 100 мл этого запасного раствора разбавляют водой до литра. Полученный стандартный раствор содержит 0,0001 г Мо в 1 мл. Титр его устанавливают весовым методом, осаждением в виде молибдата свинца.
5. Винная или лимонная кислоты, виннокислый натрий или сегнетова соль — 25% раствор (для определения молибдена в присутствии вольфрама).
6. Эфир, *n*-бутанол или изопропанол или другой растворитель.
7. Серная кислота для разбавления стандартных растворов.
 - а) при кислотном разложении: к 85 мл воды прибавляют 15 мл H_2SO_4 (1:1); б) при разложении сплавлением: к 100 мл 5% раствора $NaOH$ прибавляют 20 мл H_2SO_4 (1:1).

3. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Определение в виде молибдата свинца

Метод основан на образовании в уксуснокислом растворе кристаллического осадка молибдата свинца. Эта соль не меняет состава при прокаливании, не восстанавливается углем фильтра и имеет низкий переводный множитель на молибден. Вместе с молибденом в этих условиях осаждаются вольфрам, ванадий и мышьяк. Эти элементы могут быть предварительно удалены из раствора обработкой аммиаком с избытком соли трехвалентного железа. Надо иметь в виду, что при высоком содержании вольфрама осаждение его может быть не количественным.

Повышенные результаты для молибдена могут получиться вследствие соосаждения свинца. Поэтому следует избегать большого избытка осадителя и приливать раствор ацетата свинца к анализируемому раствору по каплям. По этой же причине надо по возможности избегать наличия в анализируемом растворе сульфат-ионов и вести осаждение в присутствии избытка ацетата аммония. Осаждение и промывание осадка должно проходить в достаточно кислом растворе, чтобы помешать выпадению основных солей свинца и получить лучше фильтрующийся осадок. Прокаливание осадка следует вести при не слишком высокой температуре и не долго, так как иначе возможны потери.

Ход анализа. Навеску 0,25—5 г помещают в стакан емкостью 200—300 мл, приливают 15 мл HNO_3 (уд. вес 1,40) и по окончании бурной реакции нагревают до прекращения выделения окислов азота, следя за тем, чтобы не осталось неразложившихся частиц молибденита (стр. 806). Затем приливают 5—10 мл конц. HCl и выпаривают почти досуха. Если руда содержит большое количество свинца или кальция, прибавляют 3—10 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до выделения густых паров; по охлаждении разбавляют водой до 40—50 мл, нагревают до растворения основных солей и дают охладиться. Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, подкисленной серной кислотой, и сохраняют. Фильтрат выпаривают до удаления серной кислоты, смачивают 2—5 мл HCl или HNO_3 и разбавляют 30—40 мл воды.

Если руда не содержит больших количеств свинца или кальция, обработки серной кислотой не требуется и остаток после выпаривания с соляной кислотой разбавляют водой, не отделяя нерастворимых частиц.

К разложенной тем или иным путем пробе прибавляют аммиак до заметного запаха и еще 10 мл избытка его, нагревают до кипения (долго кипятить не следует) и сливают раствор через неплотный фильтр. Осадок промывают теплым 2% раствором NH_4NO_3 , к которому прибавлен аммиак.

Осадок с фильтра смывают в тот же стакан, растворяют в горячей соляной кислоте (1:1) и переосаждают аммиаком. Лучше

всего отделение проходит, если раствор нейтрализовать аммиаком, не доводя до мутн, нагреть до кипения и медленно, при помешивании, влить в 50—70 мл NH_4OH (1:1), тоже нагретого почти до кипения.

Если содержание железа в пробе достаточно велико, то при этой операции молибден отделяется не только от железа и алюминия, но также от фосфора, мышьяка, ванадия и вольфрама. Если руда содержит мало железа, то перед обработкой аммиаком добавляюг раствор соли трехвалентного железа. Количество трехвалентного железа должно быть не менее десятикратного по отношению к элементам, подлежащим удалению. Окраска осадка должна быть красно-бурой, обычной для гидроокиси железа. Осадок отфильтровывают, промывают, как в первый раз, и сохраняют.

При значительном содержании молибдена обе аммиачные вытяжки соединяют и разбавляют водой до 300—400 мл; при малом содержании молибдена — упаривают, чтобы объем был не больше 100 мл. Раствор подкисляют соляной кислотой (1:1) до слабокислой реакции, добавляют 8—10 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 5 мл CH_3COOH , нагревают до кипения и медленно, по каплям прибавляют из бюретки раствор ацетата свинца (реактив 1). Конец осаждения определяют капельной пробой с раствором таппина (реактив 3); при известном навыке этой пробы можно не производить, так как при избытке осадителя раствор просветляется. Приливают еще 2—3 мл $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ и 5—10 мл CH_3COOH , слабо кипятят 15—20 мин., пока осадок не станет зернистым, и дают постоять на теплой плитке. Если содержание молибдена невелико, то раствор с осадком лучше оставить на несколько часов или на ночь. Затем осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают горячим подкисленным раствором ацетата аммония (реактив 2) — сначала 2—3 раза декантацией, затем на фильтре до удаления ионов свинца (проба с хроматом калия).

Осадок с фильтром озолотят во взвешенном фарфоровом тигле и прокалывают при темнокрасном калении до постоянного веса. Слишком долгое и сильное прокалывания следует избегать.

Вес осадка, умноженный на 0,2613, дает содержание молибдена.

При точной работе все осадки, полученные в ходе анализа, проверяют на молибден. Для этого их озолотят, сплавляют со щелочью в железном тигле и определяют молибден колориметрическим путем.

Примечания. 1. Осаждение должно производиться из достаточно кислого раствора, при осаждении из слабокислых растворов осадки получаются очень мелкозернистые и фильтруются с трудом.

2. Длительного кипячения раствора с осадком молибдата свинца следует избегать, так как при кипении удаляется много уксусной кислоты и могут осесть основные соли свинца. В этом случае результаты для молибдена будут повышены.

3. Промывание надо вести подкисленным раствором ацетата аммония, так как в щелочных растворах молибдат свинца растворяется.

4. При высоком содержании свинца осадок свинца с железом. В этом случае на содержание вольфрама осадок растворяют с серной кислотой, разбавляют водой. Сульфат свинца едкий натр или едкие кали, после ским методом (стр. 819).

Вольфрама последний может полностью не осадок молибдата свинца следует проперить растворяют в азотной кислоте (1:1), выпаривают до выделения паров и по охлаждении отфильтровывают и к фильтрату добавляют чего определяют вольфрам колориметриче-

Р е а к т и в ы

1. Раствор ацетата свинца. 40 г $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ и 10 мл 80% CH_3COOH растворяют в воде и раствор разбавляют до 1 л.

2. Промывочная жидкость — 2% раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, содержащий 1—2 мл CH_3COOH в 100 мл.

3. Таннин — 1% водный раствор.

Определение в виде триоксида молибдена

Вместо осаждения молибдена ацетатом свинца к аммиачной вытяжке добавляют винную кислоту или виннокислую соль, если проба содержит вольфрам или ванадий, и осаждают молибден сероводородом (стр. 802).

Осадок сульфида отфильтровывают через взвешенный тигель Гуча (а при отсутствии его — через бумажный беззольный фильтр) и промывают сероводородной водой, подкисленной серной или соляной кислотой. Осадок высушивают и переводят сульфид молибдена в окись. При фильтрации через бумажный фильтр осадок возможно полное снимают и фильтр сжигают отдельно во взвешиваемом фарфоровом тигле при возможно более низкой температуре и затем в тигель вносят снятый с фильтра осадок сульфида молибдена. Тигель с осадком ставят на проволочную подставку или в прогез куска асбеста, который помещают в другой, больший тигель так, чтобы между основаниями тиглей было свободное пространство. Тигель с осадком накрывают часовым стеклом и наружный тигель осторожно нагревают. Сульфид молибдена окисляется до рекции



Как только исчезнет запах сернистого газа, часовое стекло снимают и нагревают наружный тигель еще некоторое время. По охлаждении взвешивают осадок триоксида молибдена и проверяют его на чистоту. Для этого его обрабатывают теплым 10% NH_4OH ; нерастворившийся остаток отделяют, высушивают, прокалывают и взвешивают. Из веса триоксида молибдена вычитают вес остатка, не растворимого в 10% растворе NH_4OH . В присутствии меди следует выделять молибден ацетатом свинца.

Описанный метод определения молибдена имеет в настоящее время ограниченное применение. Многие авторы указывают, что этим методом следует определять количества молибдена, не превышающие 10 мг, а такие количества быстрее и надежнее определяются колориметрическим путем.

4. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Амальгамированный цинк восстанавливает высшие соединения молибдена до трехвалентного. Восстановленный раствор молибдена собирают в раствор соли трехвалентного железа, окисляющего трехвалентный молибден до промежуточного соединения. Смесь соединений молибдена низшей валентности и восстановленного железа окисляют перманганатом. Общий расход перманганата эквивалентен количеству трехвалентного молибдена, перешедшему в шестивалентный.

Метод применим в отсутствие элементов, восстанавливаемых цинком (железо, титан, вольфрам, ниобий и др.). Подготовка пробы проводится так же, как и для весового определения.

Объемный метод определения молибдена применяется при серийных анализах богатых руд и концентратов.

Ход анализа. Если анализируемая проба содержит медь, ее предварительно удаляют восстановлением цинком. Вместе с медью осаждаются сурьма и мышьяк. Для полного осаждения мышьяка рекомендуется перед обработкой раствора цинком прибавить сульфат меди.

Анализируемый раствор (водная вытяжка после сплавления или аммиачный фильтрат) подкисляют серной кислотой, добавляют ее избыток в 5 мл и приливают 3 мл 4% раствора CuSO_4 . К полученному раствору, объем которого доводят до 150 мл, постепенно прибавляют 5 г Zn, раздробленного до 30 меш. При слишком бурном протекании реакции колбу охлаждают. По окончании выделения водорода смесь подогревают около 15 мин., добавляют немного серной кислоты, фильтруют и промывают холодной водой. В отсутствие меди эта операция пропускается.

Подготовленный раствор смешивают с 20 мл H_2SO_4 (1:1), нагревают до 60–70° и пропускают через редуктор Джонса с амальгамированным цинком. Оттянутый конец редуктора погружают (почти до дна) в колбу-приемник, в которую предварительно налито 30–35 мл раствора соли трехвалентного железа, содержащего фосфорную кислоту, и воздух из которой вытеснен углекислым газом.

Через редуктор, после того как из него вытечет анализируемый раствор, пропускают 100 мл теплой 5% H_2SO_4 и столько же чистой воды. Затем колбу-приемник отключают и постановленную жидкость титруют 0,1 н. или 0,2 н. раствором KMnO_4 .

При значительном содержании молибдена жидкость в приемнике окрашивается в красный цвет. При титровании перманганатом раствор постепенно обесцвечивается и в эквивалентной точке от избытка перманганата появляется розовая окраска.

Необходимо провести холостой опыт и внести соответствующую поправку.

Реактивы

1. Цинк гранулированный в 30 меш (для отделения меди).
2. Редуктор, заряженный амальгамированным цинком (стр. 751).
3. Сульфат меди — 4% раствор
4. Раствор соли трехвалентного железа. В 500 мл воды растворяют 100 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, добавляют 50 мл H_2SO_4 (1:1), 150 мл H_3PO_4 и разбавляют водой до 1 л.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЕННОГО МОЛИБДЕНА

Раздельное определение сульфидного и окисленного молибдена требуется часто для промышленной оценки месторождения.

Определение основано на разнице в растворимости молибденита и окисленных минералов молибдена.

Ход анализа. Навеску 0,5–1 г в течение 30 мин. обрабатывают при кипячении 50 мл HCl (1:10), отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его горячей водой. Фильтрат выпаривают с 10 мл H_2SO_4 (1:1) до выделения паров и по охлаждению разбавляют водой. Если выпадает значительный осадок сульфата свинца или кальция, его отфильтровывают; если осадок невелик — можно не фильтровать. Раствор доводят в мерной колбе до 100 мл и в аликвотной части определяют молибден колориметрическим путем.

Если в раствор перешла медь (голубой раствор), ее отделяют осаждением едкой щелочью.

Если из окисленных минералов присутствует только молибдит, можно применять извлечение окисленного молибдена аммиаком или содой; при значительных количествах кальция возможно неполное извлечение молибдена.

VI. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ МОЛИБДЕНОВЫХ РУД

Молибденовые руды обычно сопровождаются силикатами и кварцем, могут содержать сульфиды цветных металлов, а также касситерит и вольфрамовые минералы. Вульфенит связан со свинцово-цинковыми месторождениями и нередко сопровождается минералами ванадия.

Анализ целесообразно начинать с отделения свинца, так как он будет мешать при дальнейших разделениях.

Руды разлагают азотной кислотой (следует учитывать предосторожности при растворении молибденита, стр. 806); раствор выпаривают с серной кислотой до выделения паров. Остаток обрабатывают уксусом аммония для извлечения свинца. При больших нерастворимых остатках и высоком содержании кальция остаток после извлечения уксусом лучше обработать горячей разбавленной соляной кислотой и в соединенных вытяжках осадить свинец сероводородом. Если руда содержит висмут, он частично может остаться со свинцом. Определение свинца, а также кальция и других примесей производится методами, описанными в соответствующих разделах.

Нерастворимый остаток, состоящий из пустой породы, может содержать касситерит и вольфрамовую кислоту, если вольфрам находится в виде шеелита или изоморфной примеси в молибденовых минералах. В присутствии вольфрамитов значительная часть нерастворимого остатка останется неразложившейся. Выделившуюся желтую вольфрамовую кислоту растворяют в аммиаке и определяют вольфрам колориметрическим или весовым путем.

Остаток при отсутствии вольфрама или олова анализируется методами силикатного анализа; в присутствии вольфрама и олова анализ производится как указано на стр. 838.

Раствор после первой обработки кислотами можно анализировать следующими методами.

1. Если из металлов сероводородной группы присутствует только медь, — целесообразно сразу после разложения пробы азотной кислотой или царской водкой отделить молибден в виде молибдата свинца (стр. 801). Дальнейший анализ фильтрата ведется методами, применяемыми для анализа руд цветных металлов.

В процессе выделения молибдена в виде молибдата свинца одновременно осаждается ванадий. Этот метод неприменим при высоком содержании кальция.

2. В рудах более сложного состава сначала отделяют серной кислотой свинец и большую часть кальция (при их отсутствии обработка серной кислотой опускается). Далее, молибден извлекают двукратной обработкой аммиаком с добавлением соли железа, если

содержание железа в руде недостаточно. В осадке с гидроокисью железа остаются мышьяк, сурьма, ванадий, вольфрам, фосфор; в фильтрате — медь и молибден вместе с магнием и частью кальция, не отделенного полностью в виде сульфата. Медь и молибден осаждают сероводородом под давлением и разделяют обработкой ацетатом свинца. Если определение кальция и магния не требуется, — осаждение сероводородом не производят.

3. Молибден вместе с другими сульфидами осаждают сероводородом (в присутствии ванадия и вольфрама добавляют винную кислоту). Далее молибден отделяют в виде молибдата свинца; в полученном фильтрате выпариванием с серной кислотой выделяют введенный свинец.

Остальные металлы разделяют методами, которые были приведены при описании анализа руд цветных металлов.

В фильтрате осаждают железо сульфидом аммония, далее разрушают винную кислоту, если она прибавлялась, и ведут анализ обычными методами. Если присутствует ванадий, — целесообразно осадить его совместно с железом при помощи купферона сразу после отделения сульфидов.

Этот метод довольно длителен и применяется при анализе руд сложного состава и недостатке материала.

4. При высоком содержании кальция лучше не отделять свинец серной кислотой, а перевести раствор в солянокислый и начать с осаждения сероводородом; в фильтрате следует аммиаком или сульфидом аммония выделить железо и другие металлы этой группы, после чего определить кальций и магний обычными методами.

Осадок сульфидов растворяют в азотной кислоте и далее разделяют и анализируют как указано в пункте 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вознесенский Т. А. Зав. лаб., IX, 25 (1940).
2. Голубцова Р. В. Ж. анал. хим., III, 118 (1948).
3. Гульдман Е. И. Зав. лаб., XII, 981 (1946).
4. Остроумов Э. А., Масленникова Г. С., Алексеева О. А. Колориметрический метод определения молибдена в рудах без экстракции. Картоoteca Геотелсо, № 44—45 2, 1945.
5. Платунов Б. А. Вестник ЛГУ, № 12, 101 (1947).
6. Платунов Б. А., Гусева М. И. Ученые записки ЛГУ, 155, 66 (1952).
7. Платунов Б. А., Дейч А. Е. Вестник ЛГУ, № 6, 45 (1950).
8. Платунов Б. А., Кириллова Н. М. Ученые записки ЛГУ, 54, 169 (1940).
9. Попов М. А. Зав. лаб., № 1, 34 (1948).
10. Тананаев Н. А., Лоцманова М. И. Ж. анал. хим., I, 206 (1946).
11. Ферьянчик Ф. А. Зав. лаб., № 6, 668 (1947).
12. Ферьянчик Ф. А. Зав. лаб., III, 301 (1931).
13. Христофоров Б. С. Вестник ЛГУ, № 6, 25 (1947).
14. Черников Ю. А., Горюшина В. Г. Зав. лаб., XII, 517 (1946).
15. Черников Ю. А., Добкина Б. М. Зав. лаб., XII, 922 (1946).
16. Schoeller W. R., Jahn C. Analyst, 52, 504 (1927); Schoeller W. R., Powell A. R., Jahn C., Analyst, 60, 506 (1936).

ВОЛЬФРАМ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Наиболее распространенными природными соединениями вольфрама являются соли вольфрамовой кислоты. Из них на первом месте по распространенности стоит *вольфрамит* $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, представляющий изоморфную смесь темнокоричневого *ферберита* FeWO_4 и более светлого *любнерита* MnWO_4 . Окраска вольфрамита зависит от соотношения $\text{Fe} : \text{Mn}$.

Вольфрамит в своей основной массе приурочен к кварцевым гидротермальным жилам и нередко связан с массивами гранитов. В ассоциации с ним обычны касситерит, а также молибденит и другие сульфиды. Реже вольфрамит встречается в пегматитовых жилах, где, кроме касситерита, сопровождается турмалином, топазом и т. п.

На втором месте по распространенности стоит *шеелит* CaWO_4 — минерал белого цвета, обычно содержащий изоморфную трехокись молибдена в количестве, достигающем до 10%. Шеелит часто находится в ассоциации с кварцем, силикатами — гранатами и пироксенами, нередко с сульфидами, в частности с молибденитом. В окисленной зоне часто сопровождается большими количествами гидратированных окислов железа.

Менее распространенным минералом является *штольцит* PbWO_4 , связанный со свинцовыми рудами.

В зоне окисления вольфраматы частично разлагаются. При разложении вольфрамита железо окисляется до трехвалентного, образуя землистые желто-бурые массы. Вольфрам здесь обычно переходит в *ферритунгстит* — гидратированный окисел вольфрама, содержащий железо, и *тунгстит* $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В виде изоморфной примеси вольфрам входит в молибдаты (стр. 798); в небольшом количестве он находится во многих ниобатах и танталатах.

Сульфид вольфрама WS_2 — *тунгстенит* — встречается очень редко.

Вольфраматы разлагаются соляной кислотой с выделением желтого осадка вольфрамовой кислоты. Наиболее легко разлагается шеелит, который растворяется в разбавленной соляной или азотной кислоте. Труднее всего разлагается кислотами вольфрамит.

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Вольфрам образует ряд окислов, из которых наиболее устойчивым является высший окисел WO_3 — вольфрамовый ангидрид или трехокись вольфрама — желтый порошок, приобретающий более яркую окраску при нагревании. Зеленоватый оттенок свидетельствует о частичном восстановлении или загрязнении окисла. При температуре выше 800° трехокись вольфрама частично возгоняется.

Трехокись вольфрама не растворима в азотной кислоте и почти не растворима в серной и соляной кислотах. Легко растворяется в плавиковой кислоте, в едких щелочах и карбонатах щелочных металлов. В аммиаке прокаленная трехокись вольфрама растворяется с трудом. Легко сплавляется с едкими щелочами и карбонатами щелочных металлов, а также с пиросульфатом калия с образованием вольфраматов щелочных металлов. Трехокись вольфрама растворяется также в органических кислотах — щавелевой, винной, лимонной — с образованием гетерополиокислот.

При подкислении щелочных растворов вольфраматов и при растворении их пиросульфатного сплава в воде на холоду выпадает белая гидратированная вольфрамовая кислота $H_2WO_4 \cdot nH_2O$, при нагревании переходящая в желтую — H_2WO_4 . Присутствие больших количеств солей щелочных металлов мешает полноте выделения вольфрамовой кислоты. Последняя легко растворима в аммиаке, едких щелочах и карбонатах щелочных металлов.

Кроме вольфрамовой кислоты обычного состава H_2WO_4 и отвечающих ей нормальных солей существует целый ряд солей поливольфрамовых кислот. С аналитической точки зрения представляет интерес метавольфрамовая кислота $H_2W_6O_{21} \cdot nH_2O$, растворимая в воде. При подкислении растворов метавольфраматов вольфрамовая кислота не выделяется. Метавольфрамовая кислота устойчива в разбавленных растворах, но при нагревании с концентрированными кислотами постепенно переходит в обычную вольфрамовую кислоту.

Сероводород не осаждает вольфрама из кислых растворов, но при осаждении сульфидов других металлов вольфрам частично соосаждается. Винная кислота предотвращает соосаждение вольфрама.

Нитрат закиси ртути в нейтральном растворе и ацетат свинца в слабокислом растворе осаждают кристаллические осадки вольфраматов. Обе эти реакции применяются для групповых отделений (вольфрам, молибден и ванадий).

Одним из наиболее характерных свойств вольфрама является способность образовывать гетерополиокислоты с целым рядом кислотообразующих элементов: кремнием, фосфором, ванадием, мышьяком, а также со многими органическими кислотами. Гетерополиокислоты и их щелочные соли дают устойчивые растворы. Некоторые из этих соединений используются в анализе. Образование гетеро-

поликислот нередко мешает осаждению вольфрама из растворов. Из виннокислых растворов вольфрамовая кислота почти количественно выделяется при кипячении с избытком соляной кислоты.

Ряд органических соединений основного характера (цинхонин, бетанафтохинолин, никотин) осаждают все формы вольфрамовых кислот из слабокислых растворов. Однако и здесь наличие больших количеств щелочных солей мешает полноте выделения вольфрамовых кислот.

Таинин выделяет (не полностью) вольфрам из щавелевокислых, виннокислых и слабоминеральнокислых растворов в виде коричневого осадка. Купферон частично осаждает вольфрам даже в присутствии щавелевой и винной кислот; поэтому перед осаждением металлов купфероном вольфрам должен быть отселен.

С роданидами восстановленный вольфрам образует окрашенные растворимые соединения; эта реакция используется в колориметрии.

III. МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД И МИНЕРАЛОВ

Руды и минералы вольфрама могут быть разложены обработкой кислотами с выделением вольфрамовой кислоты, сплавлением со щелочами и их карбонатами, с пиросульфатом калия или натрия. Применение того или другого метода разложения зависит от состава руды и выбранного метода конечного определения вольфрама. При весовом определении вольфрама лучше избегать сплавления, так как соли щелочных металлов мешают полноте выделения вольфрама.

Разложение кислотами применяется чаще всего при анализе богатых руд и концентратов. Сплавление руды с едкими щелочами в железных или никелевых тиглях производится главным образом при колориметрическом определении. Сплавление с пиросульфатом калия с последующим извлечением вольфрама раствором карбоната аммония или органических кислот применяется обычно для отделения и определения примесей. При растворении сплава в воде вольфрамовая кислота частично выделяется в осадок. Разложение плавиковой и серной кислотами применяется для анализа очень бедных руд, оловянно-вольфрамовых руд и хвостов от обогащения.

Шеелит легко разлагается щавелевой кислотой. Этот метод успешно применялся для определения некоторых примесей в вольфрамовых минералах и концентратах.

IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Наиболее распространенным методом определения вольфрама при содержании его в исследуемом материале до 2—3% является колориметрический, основанный на измерении интенсивности окраски комплексного соединения пентавалентного вольфрама с ро-

данидами. Метод достаточно чувствителен и даст хорошо воспроизводимые результаты.

Для богатых руд и концентратов наиболее удобен весовой метод, основанный на выделении вольфрамовой кислоты в осадок минеральными кислотами с последующим взвешиванием трихокси вольфрама. Для выделения остатков вольфрама из раствора можно применять осаждение алкалоидами. При большом содержании солей щелочных металлов наиболее полное выделение вольфрама дает комбинированное осаждение таппином и цинхонином или бетанафтохинолином.

Объемные методы определения вольфрама имеют ограниченное применение ввиду их недостаточной чувствительности и относительной длительности. Чаще других применяется метод, основанный на растворении выделенной вольфрамовой кислоты в избытке титрованного раствора едкой щелочи с обратным титрованием избытка щелочи кислотой.

1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Вольфраматы щелочных металлов образуют в щелочном растворе комплексные соединения с роданидами. При последующем восстановлении этих соединений в сильноокислой среде образуются растворимые комплексы пентавалентного вольфрама, окрашенные в желтый цвет.¹

В качестве восстановителей применяют соли трехвалентного титана или хлорид олова. Выбор восстановителя определяется характером примесей в руде: в присутствии мышьяка следует применять соль трехвалентного титана, в присутствии сурьмы — хлорид олова.

Определению вольфрама роданидным методом мешают хром, никель и ванадий, окрашивающие в этих условиях раствор в зеленоватый или синева-зеленый цвет. Пентавалентный молибден, дающий с роданидами красную окраску, при избытке восстановителя и высокой кислотности восстанавливается до трехвалентного соединения, окрашенного в желтый цвет; окраска значительно бледнее вольфрамовой. При большом содержании молибдена вводят поправку. Медь, частично переходящая в водную вытяжку сплава и дающая муть с роданидами, удаляется кипячением водной вытяжки с формалином. Осадок роданистой меди может быть также отфильтрован перед колориметрированием.

В лаборатории ВСЕГЕИ пользуются методом восстановления роданидного комплекса солью трехвалентного титана, требующим меньше времени на развитие окраски и менее зависящим от качества реактива. Продажные препараты хлорида олова иногда дают

¹ Если роданид прибавлять к кислому раствору вольфрамовой кислоты, то после восстановления получается зеленая окраска непостоянных оттенков.

окрашенные растворы. Кроме того, по данным Ф. А. Ферьянчича, при восстановлении солью трехвалентного титана окраска подчиняется закону Бера в более широком интервале концентраций [11, 12, 35].

Определение вольфрама с применением в качестве восстановителя соли трехвалентного титана [12, 1]

Анализ в отсутствие молибдена. Разложение пробы сплавлением и подготовка раствора. Навеску 0,5 г тонкоизмельченной руды обжигают в фарфоровом тигле при темно-красном калении для удаления сульфидной серы, органических веществ и большей части мышьяка и молибдена. При отсутствии этих компонентов в руде навеску не обжигают.

После охлаждения пробу помещают в железный тигель и прибавляют 2—3 г NaOH или KOH. Тигель нагревают на плитке или песчаной бане до прекращения выделения паров воды, затем осторожно начинают сплавление в муфеле или на горелке. По прекращении вспенивания продолжают сплавление еще 5 мин., по временам перемешивая расплавленную массу покачиванием тигля.

По охлаждении сплав выщелачивают небольшим количеством горячей воды; если сплавление велось в больших тиглях, то выщелачивание сплава и последующее нагревание удобно вести в том же тигле. При сплавлении в небольших тиглях раствор с осадком переносят в стакан или коническую колбу емкостью 100—200 мл и обмывают тигель горячей водой. Объем раствора не должен превышать 50—60 мл. Если в раствор перешла медь (фиолетовый оттенок вытяжки), прибавляют несколько капель формалина и кипятят 5 мин. для осаждения меди и удаления избытка формалина. Если медь не удалена формалином, она дает осадок с роданидами; этот осадок перед колориметрированием надо отфильтровать.

Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл через неплотный фильтр, предварительно промытый горячим 2% раствором щелочи. Осадок на фильтре промывают горячей водой с небольшим количеством щелочи. По охлаждении раствор разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают.

При массовой работе нерастворимый остаток можно не отфильтровывать. Водную вытяжку сплава вместе с остатком переносят в мерную колбу, разбавляют водой до 100 мл, перемешивают и оставляют на ночь отстояться.

Кислотное разложение пробы. Если вольфрам в руде находится в виде шеелита, можно разложить руду соляной кислотой. Раствор вместе с осадком выпаривают почти досуха, остаток растворяют в 2% растворе едкой щелочи или карбоната натрия и раствор помещают в мерную колбу.

М. А. Попов [9] предлагает разложение пробы кислотами производить и для вольфрамита, считая, что при малых содержаниях

вольфрама щелочное разложение не дает правильных результатов вследствие возможности образования коллоидной вольфрамовой кислоты, не вступающей в реакцию с роданидами. Проба должна быть измельчена до 300—350 меш; разложение соляной кислотой в пробирке, помещенной в водяную баню, заканчивается для вольфрамитовых руд через 80—90 мин. При содержании вольфрама в сотых и тысячных долях процента извлечение проводится только соляной кислотой. В качестве универсального метода, позволяющего определять вольфрам при содержании 0,001—1,5%, применяется обработка остатка едкой щелочью. Ход анализа описан в статье М. А. Попова [9].

Колориметрирование. Отбирают пипеткой 20 мл щелочного раствора в колбу емкостью 50 мл (или в цилиндр с притертой пробкой), приливают 2,5 мл раствора KSCN или NH_4SCN (реактив 2), перемешивают и добавляют 23—25 мл конц. HCl . После тщательного перемешивания при постоянном взбалтывании прибавляют по каплям свежеприготовленный 1% раствор треххлористого титана (реактив 3) до исчезновения красной окраски роданида железа и дополнительно избыток в 10 капель. Дают постоять 2—3 мин. и добавляют еще 2—3 капли раствора соли титана. Если окраска при этом усиливается, то прибавляют еще 2—3 капли этого раствора. Большого избытка соли титана следует избегать, так как от этого раствор приобретает фиолетовый оттенок. Если оттенок появился, раствору надо дать постоять до его исчезновения.

По окончании восстановления колбу доливают до метки концентрированной соляной кислотой и перемешивают. Образующаяся зеленовато-желтая окраска вольфрамового соединения достигает максимума через 10 мин. и устойчива в течение нескольких часов.

Для уменьшения расхода реактивов можно брать 10 мл раствора пробы и соответственно меньшие количества остальных реактивов, соблюдая последовательность добавления их.

Одновременно с анализируемым раствором готовят серию эталонных растворов. В мерные колбы или цилиндры емкостью 50 мл отмеривают от 1 до 5 мл стандартного раствора вольфрамата (реактив 5) с интервалом в 0,5 мл, доливают до 20 мл 2% раствором NaOH или 3% раствором KOH (реактив 1), прибавляют 2,5 мл KSCN или NH_4SCN (реактив 2) и доливают соляной кислотой до 45 мл. Затем прибавляют к каждой порции раствора от 10 до 20 капель раствора треххлористого титана (реактив 3) и доливают до метки соляной кислотой. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают. Необходимо строго соблюдать порядок приливания реактивов.

Колориметрирование можно производить в колбах или цилиндрах по методу стандартных серий, если содержание вольфрама не выше 1%. При большем содержании вольфрама лучше пользоваться колориметром. При содержании вольфрама в сотые доли процента следует наблюдать окраску раствора вдоль оси цилиндра

или пользоваться колориметром. При работе с колориметром высота столбиков стандартного и испытуемого растворов должна различаться не более чем в два раза. Когда окраска при колориметрировании в колбах или цилиндрах приходится между двумя стандартами, готовят стандарт с промежуточным содержанием вольфрама.

Если окраска слишком интенсивна, берут меньшее количество раствора (10 или 5 мл) и доводят до 20 мл раствором едкой щелочи. Определение при очень малом содержании вольфрама — см. стр. 823.

Содержание вольфрама вычисляют по следующим формулам.

При работе с колориметром

$$\%_0 W = \frac{h_s c T V_n 100}{h_x V_{\kappa} a}$$

при работе в цилиндрах

$$\%_0 W = \frac{T c V_n 100}{V_{\kappa} a}$$

где h_0 — высота столба стандартного раствора, мм;

h_x — высота столба испытуемого раствора, мм;

c — объем стандартного раствора, мл;

T — титр стандартного раствора;

V_n — общий объем раствора (обычно 100 мл);

V — объем, взятый для колориметрирования, мл;

a — навеска, г.

При работе с фотометром применяют светофильтр с областью пропускания 400—450 мμ.

По данным Ф. А. Ферьянчика [11, 12], мышьяк не мешает определению при 10-кратном количестве по отношению к вольфраму. Прибавление гипофосфита позволяет вести колориметрирование и при более высоком содержании мышьяка.

Сурьма при содержании более 1% ослабляет окраску и вызывает помутнение; при содержании сурьмы до 3% ее влияние может быть устранено прибавлением гипофосфита.¹ В этом случае определение надо проводить возможно быстрее, так как через 60—90 мин. раствор мутнеет.

Хром и ванадий образуют окрашенные соединения; при невысоком их содержании сообщаемую ими окраску можно компенсировать прибавлением соединений этих элементов к стандартному раствору.

Селен и теллур выделяются в элементарном состоянии и должны поэтому быть удалены прокаливанием до сплавления.

Анализ в присутствии молибдена. Пятивалентный молибден образует с роданидами оранжево-красную окраску, переходящую при избытке восстановителя и кислоты в желтую окраску трехвалентного соединения. По данным Ф. А. Ферьянчика, соотношение

¹ Перед приливанием раствора титана добавляют 1 мл свежеприготовленного 10% раствора гипофосфита.

интенсивности желтых окрасок молибдена и вольфрама при равных концентрациях составляет 0,015 : 1. При точной работе при большом содержании молибдена надо вводить поправку.

Часть молибдена при обжиге возгоняется, а малые количества (менее 0,5%) не мешают определению вольфрама.

Если при добавке восстановителя получается оранжево-красная окраска молибдена, следует прибавлять по каплям через каждые 2—3 мин. раствор соли трехвалентного титана, пока окраска не перейдет через буроватую в устойчивую зеленовато-желтую. Раствор в мерной колбе следует разбавлять соляной кислотой, содержащей в 100 мл 10 капель раствора треххлористого титана. Разбавление раствора соляной кислотой без восстановителя может привести к частичному окислению молибдена и появлению буроватой окраски.

Для внесения поправки на молибден его определяют в аликвотной части этого же раствора пробы (стр. 809) и полученное процентное содержание умножают на 0,015.

Определение вольфрама при очень малом его содержании

Описанный выше ход анализа даст возможность надежно определять вольфрам при его содержании до 0,02—0,03%. При меньшем содержании вольфрама можно рекомендовать следующие приемы.

1. Окрашенные растворы просматривать сверху вниз в высоких колориметрических пробирках.

2. Колориметрировать весь раствор, а не аликвотную часть его.

Так как при анализе пород с высоким содержанием кремнезема при подкислении и выпаривании раствора может выпасть кремневая кислота, то можно рекомендовать ход анализа, разработанный Л. И. Чуенко. Навеску пробы 0,5 г при слабом нагревании обрабатывают в платиновом тигле или чашке 8—10 мл HF и 3—4 мл H_2SO_4 (1 : 1). По окончании разложения нагревают сильнее и выпаривают досуха, до прекращения выделения паров серной кислоты. Сухой остаток переносят в фарфоровый тигель, а приставшие к тиглю или чашке частицы стирают кусочком фильтровальной бумаги, смоченной аммиаком. Осадок с фильтром озоляют, прокалывают при невысокой температуре для разложения основного количества сульфатов и переносят в железный тигель. Если содержание щелочных металлов в породе не слишком велико, можно осторожно озолять прямо в железном тигле. При большом содержании щелочных металлов осадок может плотно пристать к стенкам тигля. Остаток в железном тигле сплавляют с небольшим количеством едкой щелочи. Сплав выщелачивают водой, водную вытяжку отфильтровывают, фильтрат выпаривают до 20 мл и колориметрируют раствор как обычно.

3. При очень малом содержании вольфрама можно извлечь окрашенное соединение эфиром (или другим растворителем) и коло-

риметрировать эфирный слой, как это описано для молибдена (метод с экстракцией, стр. 807).

Реактивы

1. *Едкий натр* — 2% водный раствор или *едкое кали* — 3% водный раствор.
2. *Роданид калия* или *аммония* — 25% водный раствор.
3. *Треххлористый титан* — 1% раствор (готовится в день опыта). 1 мл 15% раствора $TiCl_3$ разбавляют соляной кислотой (1:1) до 15 мл. При отсутствии треххлористого титана растворяют при кипячении 1,3 г $Ti_2(SO_4)_3$ в 100 мл 10% (по объему) H_2SO_4 или сплавляют 1 г TiO_2 с десятикратным количеством пирометаллического калия и сплав растворяют в 10% H_2SO_4 . Перед колориметрированием восстанавливают небольшим порцию раствора металлическим цинком или кадмием в редукторе Джонса или жидкой амальгамой в конической колбе.
4. *Концентрированная соляная кислота* содержащая в 100 мл 10 капель 1% раствора $TiCl_3$ (для определения вольфрама в присутствии молибдена). Готовится в день опыта.

5. *Стандартный раствор вольфрамата*. Готовится растворением точной навески чистой прокаленной при темнокрасном калении трехокиси вольфрама. При более сильном прокаливании трехокись вольфрама частично восстанавливается, приобретая при этом зеленоватый оттенок.

Навеску 1,26 г WO_3 растворяют при нагревании в небольшом объеме раствора, содержащего 20 г NaOH или 30 г KOH. По растворении разбавляют водой до литра. Этот запасный раствор содержит 0,001 г W в 1 мл. Аликвотную часть этого раствора разбавляют в 10 раз 2% раствором NaOH или 3% раствором KOH и получают стандартный раствор, содержащий 0,0001 г W в 1 мл.

Для приготовления стандартного раствора можно применить вольфрамат натрия, для чего 0,1789 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в 1 л 2% NaOH или 3% KOH.

При отсутствии чистого препарата трехокиси вольфрама или вольфрамата натрия можно приготовить трехокись вольфрама из неочищенного препарата вольфрамнокислой соли или трехокиси вольфрама. К щелочному раствору вольфрамата прибавляют избыток азотной кислоты и выпаривают до небольшого объема. Разбавляют 50 мл воды, отфильтровывают вольфрамовую кислоту и тщательно промывают ее 5% HNO_3 , содержащей нитрат аммония. Осадок растворяют в аммиаке, отфильтровывают нерастворимый остаток, если он есть, нагревают до удаления большей части аммиака и еще раз выделяют вольфрамскую кислоту азотной кислотой. Полученный осадок прокалывают при начале темно-красного каления и получают чистую трехокись вольфрама.

Надо иметь в виду, что разбавленный стандартный раствор при долгом стоянии меняет титр главным образом из-за адсорбции вольфрама стеклом. Поэтому его нельзя сохранять слишком долго. При приготовлении нового стандартного раствора следует сравнить с ним титр прежнего. Лучше хранить раствор в парафинированной склянке.

Определение вольфрама с применением в качестве восстановителя хлорида олова

Вместо треххлористого титана для восстановления соединения шестивалентного вольфрама применяют раствор хлорида олова.¹

Пробу разлагают сплавлением и раствор готовят к колориметрированию так, как описано на стр. 820.

¹ Раствор хлорида олова готовят растворением 10 г кристаллической соли (или 5 г металлического олова) в 100 мл конц. HCl. Если применяется металлическое олово, растворение ведут при нагревании. Раствор сохраняется 3—5 дней.

Колориметрирование. В колбу или цилиндр емкостью 50 мл вносят 20 мл подготовленного к анализу щелочного раствора, добавляют 2,5 мл раствора KSCN или NH_4SCN , доливают раствором хлорида олова до метки и перемешивают.

Максимальная интенсивность окраски развивается через 45—90 мин. Раствор при этом приобретает чисто желтый цвет (без зеленоватого оттенка, наблюдаемого при восстановлении раствора солью трехвалентного титана).

Для приготовления шкалы стандартных растворов в колбы емкостью 50 мл отмеривают из микробюретки от 0,1 до 10 мл стандартного раствора, доливают до 20 мл 2% раствором NaOH или 3% раствором KOH, приливают 2,5 мл раствора KSCN или NH_4SCN , перемешивают и доливают до метки раствором хлорида олова. Колориметрируют через 1,5 часа. Выполнение колориметрирования и расчеты аналогичны описанным выше.

При восстановлении хлоридом олова мешает мышьяк, образующий коричневую окраску и осадок. Сурьма мешает только при большом содержании. Молибден, как и при восстановлении треххлористым титаном, переводится избытком восстановителя в желтое соединение; окраска молибдена примерно в 100 раз слабее окраски вольфрама. Хром и ванадий дают окрашенные в зеленые тона растворы, что может быть компенсировано прибавлением соединений этих элементов к стандартным растворам.

2. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Разложение пробы кислотами и выделение вольфрамовой кислоты (для богатых руд и концентратов)¹

Ход анализа. Навеску 0,5—1 г тщательно измельченной руды помещают в коническую колбу или стакан емкостью 200—300 мл, смачивают водой, приливают 30—40 мл конц. HCl и при периодическом перемешивании нагревают 1—3 часа при 60—70° (можно и при слабом кипячении).

Разложение шелита проходит гораздо легче других вольфрамовых руд; в этом случае можно вести разложение азотной кислотой.

По разложении пробы раствор выпаривают до небольшого объема, добавляют 15—20 мл конц. HNO_3 и опять выпаривают до небольшого объема. Если остаток пересушен (наблюдается потемнение), смачивают несколькими каплями соляной кислоты до потемнения, затем прибавляют 10—15 мл HNO_3 , упаривают, пока останется не более 1,5—2 мл HNO_3 , прибавляют 2—3 г NH_4NO_3 и 50 мл горячей воды. Нагревают раствор до кипения и оставляют на несколько часов или на ночь. Отстоявшийся раствор сливают на фильтр и промывают осадок декантацией 5% раствором HNO_3 .

¹ ГОСТ 2083—51.

содержащим 0,5% NH_4NO_3 . Если проба содержит много железа, лучше промыть осалок несколько раз 5% раствором HCl , содержащим 0,5% NH_4Cl или NH_4NO_3 , а затем опять раствором азотной кислоты.

Осадок в колбе растворяют в горячем 10% NH_4OH , содержащем 2% NH_4Cl или NH_4NO_3 , и фильтруют через тот же фильтр во взвешенную платиновую чашку. Фильтр с осадком сохраняют.

Раствор вольфрамата аммония выпаривают досуха, осторожно нагревают для удаления аммонийных солей и затем слабо прокаливают. По охлаждении остаток смачивают 5—10 каплями H_2SO_4 (1:1), 1—2 мл HF и нагревают — сначала слабо, затем сильнее, до удаления кислот. Сухой остаток прокаливают при температуре не выше 800° и взвешивают трехокись вольфрама.

При недостатке платиновой посуды или отсутствии плавиковой кислоты можно прокалить неочищенную трехокись вольфрама до постоянного веса (при температуре не выше 800°), сплавить с пиросульфатом калия, сплав растворить в насыщенном растворе карбоната аммония, отфильтровать нерастворимый остаток и промыть раствором карбоната аммония и затем водой. Осадок следует смыть соляной кислотой, снова обработать аммиаком, прокалить и взвесить. Вес примесей вычитается из веса неочищенной трехокиси вольфрама. При этом методе всю операцию можно провести в фарфоровой чашке или вместительном тигле и избежать применения платиновой посуды.

Определение добавочного вольфрама. Остаток от аммиачной вытяжки может содержать вольфрам, оставшийся частично в неразложившемся остатке, частично в осадке от аммиака. Особенно сильно вольфрам удерживается аммиачным осадком, если руда содержит титан или ниобий.

Для определения добавочного вольфрама фильтр с остатком от аммиачной вытяжки озоляют, сплавляют с едкой щелочью и определяют вольфрам колориметрическим путем. Найденное количество вольфрама присоединяют к основному.

По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, при правильной работе этим методом количество вольфрама, переходящее в кислотную вытяжку, не превышает нескольких сотых процента; при высоком содержании вольфрама в его доосаждении органическими осадителями нет необходимости. При очень точной работе можно выпарить кислотную вытяжку досуха, выщелочить остаток содой или едкой щелочью и проколориметрировать вольфрам в этой вытяжке.¹

Влияние примесей. Если в руде имеется молибден,² он частично попадает в осадок вольфрамовой кислоты. При заметном количестве молибдена на стенках тигля после прокаливания можно видеть блестящие иглы трехокиси молибдена. Взвешенный осадок сплавляют

¹ По ГОСТ 2083—51 фильтрат упаривают досуха с карбонатом аммония, остаток осторожно переносят в железный тигель и соединяют с остатком от аммиачной вытяжки.

² По ГОСТ определение молибдена обязательно для шеелитового концентрата.

с содой или карбонатом калий-натрия и определяют молибден колориметрическим путем (стр. 804). Найденное количество молибдена вычитают из веса вольфрама.

Повышенные результаты получаются также в присутствии фосфора вследствие образования малорастворимых фосфоровольфрамов. На содержание фосфора следует внести поправку; для этого осадок трехокиси вольфрама растворяют в щелочи или сплавляют с содой и осаждают фосфорную кислоту магниезной смесью в аммиачном растворе. Найденное содержание пятиокиси фосфора вычитают из веса трехокиси вольфрама. При большом содержании в пробе силикатов неточные результаты могут получиться из-за образования кремневольфрамовой кислоты, не разлагающейся полностью минеральными кислотами; часть вольфрама может остаться в кислотном растворе. В этих случаях следует применять разложение плавиковой кислотой.

Разложение пробы с применением плавиковой кислоты

Метод применяется для анализа руд с относительно невысоким содержанием вольфрама и большим содержанием кремнезема.

Ход анализа. Навеску 1—5 г тонкоизмельченной руды помещают в платиновую чашку, приливают 10 мл конц. HCl , 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 5—20 мл HF (в зависимости от величины навески). Чашку нагревают сначала слабо на плитке или песчаной бане, затем сильнее, перемешивая содержимое ее платиновым шпателем или проволокой. Если полного разложения не наступило, добавляют еще соляную и плавиковую кислоты и снова нагревают. В остатке могут остаться зерна неразложившихся касситерита, циркона и турмалина. Раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты, а затем досуха. Определять вольфрам в остатке можно двумя методами: разложением кислотами и сплавлением.

Разложение кислотами. Остаток смачивают несколькими миллилитрами соляной кислоты, дают постоять 10—15 мин. и смывают в стакан. Приставшие к стенкам частицы снимают фильтровальной бумагой, смоченной аммиаком; эту бумагу сохраняют и присоединяют к основному осадку перед проквашиванием.

К осадку в стакане прибавляют 30—40 мл HCl , кипятят 1—2 часа, добавляют 10—15 мл HNO_3 , выпаривают до небольшого объема, опять прибавляют 10 мл HNO_3 и 2 г NH_4NO_3 , разбавляют до 50 мл, кипятят и оставляют на ночь. Далее отфильтровывают осадок вольфрамовой кислоты и определяют вольфрам методом, изложенным на стр. 825. Оставшийся в растворе вольфрам следует доосадить органическими осадителями (стр. 828), что особенно важно, если проба содержала силикаты с большим количеством солей щелочных металлов.

Разложение сплавлением. Метод особенно пригоден для вольфрамowo-оловянных руд. Остаток после удаления плавиковой и

серной кислот сплавляют с пиросульфатом калия. В прозрачном сплаве могут остаться твердые частицы неразложившихся касситерита и циркона. Сплав обрабатывают разбавленной соляной кислотой до разложения, прибавляют избыток аммиака и отфильтровывают нерастворимый остаток. Вольфрам может быть выделен из раствора таннинно-цинхониновым методом (стр. 829); осадок может быть использован для определения олова.

Осаждение вольфрама органическими реагентами

Для выделения малых количеств вольфрама был предложен целый ряд осадителей основного характера — цинхонин, никотиц, β -нафтохинолин и другие. Обычно их применяют для выделения недоосажденного кислотами вольфрама. При высоком содержании щелочных металлов вольфрам осаждается все же не полностью; в этих случаях применяют комбинированное осаждение алкалоидом и таннином (стр. 829).

Для осаждения вольфрама обычно применяют 5—10% раствор цинхонина в соляной или азотной кислоте (1 : 3).

Как показали работы Б. А. Платунова с сотрудниками [5, 8], цинхонин может быть успешно заменен β -нафтохинолином, более доступным, менее ядовитым и легко синтезируемым препаратом.

β -нафтохинолин применяется в виде 3% водного раствора, подкисленного соляной или азотной кислотой.

В 1950 г. Б. А. Платунов и А. Е. Дейч [7] предложили для осаждения вольфрама краситель метиленовый голубой. Этот реактив дешевле и доступен; недостатком его является интенсивная окраска растворов, создающая затруднения при работе.

Осаждение вольфрама органическими реагентами проводится в солянокислом или азотнокислом растворе при содержании свободной кислоты не более 5%.

Основная масса вольфрама обычно выделяется предварительно кипячением с соляной или азотной кислотой (стр. 825). При очень малом содержании вольфрамовая кислота предварительно не выделяется.

Ход анализа. Солянокислый или азотнокислый раствор с осадком вольфрамовой кислоты разбавляют горячей водой до 50—100 мл и не фильтруя добавляют 5—6 мл реактива 1, перемешивают, нагревают почти до кипения, держат на горячей плитке около 30 мин. (не кипятя), затем оставляют на ночь. Утром сливают раствор через фильтр, отмывают промывной жидкостью (реактив 2) от посторонних солей, затем один раз соляной кислотой (1 : 10), чтобы отмыть большую часть осадителя. Фильтрат испытывают на полноту осаждения, прилив к нему несколько миллилитров реактива 1, и оставляют на ночь. Осадок с фильтром озоляют, прокаливают и взвешивают трехокись вольфрама.

Если первоначальный раствор содержит много посторонних солей, осадок переосаждают. Для этого смывают осадок с фильтра или фильтр с осадком бросают обратно в тот же стакан и растворяют в 20—30 мл теплого 10% NH_4OH , содержащего 1 г NH_4Cl . Длительного нагревания следует избегать, так как при этом может выпасть осадок. Прозрачный раствор отфильтровывают от остатков фильтра и промывают разбавленным теплым аммиаком (1:10). Если фильтрат при стоянии мутнеет, на это не следует обращать внимания.

Фильтрат нагревают для удаления большей части аммиака, нейтрализуют соляной кислотой по метиловому оранжевому, прибавляют 1—2 мл избытка HCl (1:1) и в объеме, не большем 100 мл, осаждают 5—6 мл реактива 1 и оставляют на ночь. Затем отфильтровывают осадок, промывают и прокаливают, как описано выше; фильтрат испытывают на полноту осаждения добавкой 2—3 мл реактива 1 и оставляют на ночь. Если выпадает добавочный осадок, его присоединяют к основному. Взвешивают трехокись вольфрама.

Нерастворимые остатки от аммиачных вытяжек озоляют, сплавляют с едким натром и испытывают на вольфрам колориметрическим методом. Молибден частично осаждается с вольфрамом. Если руда содержит молибден, то в осадке трехокиси вольфрама следует определить колориметрически молибден и вычесть его содержание из веса WO_3 .

Реактивы

1. Цинхонин — 5% раствор в соляной кислоте (1:3) или β -нафтохинолин — 3% водный раствор, подкисленный соляной или азотной кислотой
2. Промывная жидкость, состоящая из 30 мл реактива 1 и 30 мл конц. HCl (HNO_3), разбавленная водой до 1 л.

Танинно-цинхониновый (танинно- β -нафтохинолиновый) метод осаждения вольфрама

Единственным методом количественного выделения вольфрама в присутствии больших количеств солей щелочных металлов не считая отделения его групповыми реактивами (соли ртути, свинца), является осаждение танином и цинхонином, предложенное в 1927 г. Шеллером и Джаном [16]. Позже Б. А. Платунов установил, что и при этом методе цинхонин может быть заменен β -нафтохинолином.

Ход анализа при содержании в пробе не более 0,2 г WO_3 . К щелочному раствору вольфрамата прибавляют 50 мл 20% раствора NH_4Cl , разбавляют водой до 200 мл, нагревают до 50° и обрабатывают свежеприготовленным раствором 0,5—2 г танинна в небольшом количестве горячей воды (нужно десятикратное количество танинна против ожидаемого количества трехокиси вольфрама, но не менее 0,5 г). При помешивании прибавляют соляную кислоту (1:1) до кислой реакции по лакмусу и еще 5 мл избытка. К осадку

прибавляют половину измельченного 9-сантиметрового беззольного фильтра и при сильном перемешивании вносят по каплям 5 мл раствора цинхонина или 10 мл раствора β -нафтохинолина (реактив 2), сбивая в общий осадок бумажную массу, коричневый осадок танинновое комплекса и белый цинхонинный. Раствор с осадком охлаждают, фильтруют через неплотный фильтр, смывают обратно в стакан струей промывной жидкости (реактив 3), размешивают, опять переносят на фильтр и окончательно промывают реактивом 3. Фильтр с осадком сжигают во взвешенном фарфоровом тигле и прокаливают до постоянного веса при температуре 700—800°. Прокаленная трехокись вольфрама должна быть чистожелтого цвета; зеленоватый осадок, пристающий к стенкам, указывает на неполное отмывание солей щелочных металлов.

Ход анализа при содержании в пробе более 0,2 г WO_3 . В этом случае таниновые осадки были бы слишком объемисты; поэтому раствор вольфрамата подкисляют до слабокислой реакции, осторожно выпаривают до 30—40 мл, приливают равный объем конц. HCl и кипятят, пока осадок вольфрамовой кислоты не пожелтеет. После этого разбавляют водой до 300 мл и осаждают остаток вольфрама танином и цинхонином или β нафтохинолином.

Если частицы вольфрамовой кислоты плотно пристаю к стакану, их стирают кусочком фильтровальной бумаги, смоченной аммиаком, и присоединяют бумагу к основному осадку.

Реактивы

1 *Танин*. 0,2—0,5 г танина (в зависимости от содержания вольфрама) растворяют в небольшом количестве горячей воды. Раствор готовится в день анализа.

2 *Цинхонин* — 5% раствор в соляной кислоте (1:3) или β -нафтохинолин — 3% водный раствор, подкисленный соляной кислотой.

3 *Промывочная жидкость*. 20 мл реактива 2 смешивается с 100 мл реактива 4 и разбавляется водой до 1 л.

4 *Хлорид цинхония* — 20% водный раствор.

Ускоренный метод определения вольфрама в концентратах с применением желатины

Метод осаждения вольфрама с помощью желатины был предложен Н. А. Тананяевым и М. И. Лоцмановой [10] для анализа сталей. В лаборатории ВСЕГЕИ этот метод, с некоторыми изменениями, был применен Л. И. Чуенко для анализа вольфрамовых концентратов. Метод может быть рекомендован в качестве ускоренного для концентратов и богатых руд.

Ход анализа. ¹ Навеску 0,3—0,5 г помещают в стакан и разлагают при нагревании 20—25 мл конц. HCl до исчезновения черных частиц в остатке. Выпаривают почти досуха, прибавляют 3—5 мл HNO_3 и 30 мл HCl (1:1), нагревают, прибавляют 5 мл 1% раствора

¹ Составлено Л. И. Чуенко.

желатины, перемешивают, разбавляют горячей водой до 150 мл и снова перемешивают. Раствору с осадком дают отстояться на тепловой плитке до полного просветления. Осадок отфильтровывают, промывают 3% HNO_3 до удаления иона хлора, озолжают и прокаливают при температуре не выше 800° во взвешенном платиновом вместительном тигле или небольшой чашке. Остаток обрабатывают плавиковой и серной кислотами, удаляют кислоты выпариванием, прокаливают и взвешивают трехокись вольфрама с примесями.

Для очистки от примесей прокаленный остаток сплавляют с пиросульфатом калия в том же тигле или чашке, сплав обрабатывают разбавленной соляной кислотой (только до разложения) и сейчас же прибавляют избыток аммиака и карбоната аммония. Осадок гидроокисей (и, возможно, касситерита) отфильтровывают, промывают разбавленным раствором аммиака, растворяют в соляной или азотной кислоте и переосаждают аммиаком. Аммиачные фильтраты сохраняют. Переосажденный осадок гидроокисей прокаливают, взвешивают и вес его вычитают из веса трехоксида вольфрама с примесями.

Соединенные аммиачные фильтраты помещают в мерную колбу. В одной порции раствора определяют молибден и на его содержание также вносят поправку.

Метод непригоден, если руда содержит не разлагаемые кислотами силикаты, в состав которых входят щелочные или щелочно-земельные металлы; в этих случаях остаток после обработки плавиковой и серной кислотами будет содержать сульфаты и результаты определения вольфрама будут искажены.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ, СОПУТСТВУЮЩИХ ВОЛЬФРАМУ В РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В ВОЛЬФРАМОВЫХ МИНЕРАЛАХ И КОНЦЕНТРАТАХ

Весовой метод

Если проба не содержит силикатов, разлагаемых кислотами, то кремниевую кислоту можно определить в остатке после извлечения вольфрама аммиаком обычными методами. Часть ее обычно переходит в аммиачную вытяжку и впоследствии осаждается совместно с вольфрамом. При обработке прокаленного осадка трехокиси вольфрама плавиковой и серной кислотами двуокись кремния удаляется. По разности веса до и после обработки кислотами определяют вес двуокиси кремния. Вместо обработки плавиковой и серной кислотами можно остаток сплавить с пиросульфатом калия и отделить вольфрам от примесей аммиаком (стр. 826).

Определение кремневой кислоты в вольфрамовом концентрате по методу Е. И. Гульдиной [3] основано на сплавлении концентрата

с пиросульфатом калия и персводе вольфрама в раствор шавелевой кислотой; кремнезем определяется в остатке.

Ход анализа. Навеску концентрата 0,5—1 г сплавляют с десятикратным количеством пиросульфата калия до получения однородного сплава. По остывании сплав выщелачивают при нагревании 100—200 мл воды, содержащей 20—40 мл насыщенного раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 5—10 мл HCl (1 : 1). После разложения сплава для более полного извлечения вольфрама прибавляют небольшой избыток аммиака и сейчас же снова подкисляют соляной кислотой до растворения гидрата окиси железа (исчезновение бурого осадка, перемена цвета раствора). Осадок отфильтровывают, промывают сначала горячим 1% раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, содержащим 20 мл HCl (1 : 1) в литре, затем горячей водой. На муть в фильтрате не следует обращать внимания: она вызвана вольфрамовой кислотой.

Осадок сжигают во взвешенном платиновом тигле, прокаливают до постоянного веса, затем выпаривают с плавиковой и серной кислотами и остаток прокаливают. Разница в весе составляет вес двуокиси кремния.

Метод дает хорошие результаты для вольфрамитовых концентратов, где кремнезем находится в виде кварца. Однако при анализе этим методом шеелитовых концентратов мы встретились с рядом затруднений.

Прежде всего, при анализе шеелитового концентрата подкисление соляной кислотой после прибавления аммиака надо вести не до растворения гидрата окиси железа, а до растворения оксалата кальция (оно происходит при большей кислотности). Для отмывания оксалата кальция приходится сначала промыть осадок теплой соляной кислотой (1 : 5), так как указанная в методике промывная жидкость слишком медленно растворяет оксалат кальция.

Некоторые шеелитовые концентраты содержат известково-магнезиальные силикаты (гранаты, пироксены), которые полностью не сплавляются с пиросульфатом калия; после обработки плавиковой и серной кислотами образуются сульфаты кальция и магния, искажающие результаты определения кремневой кислоты.

Определение кремнезема в шеелите и шеелитовых концентратах

Нами установлено, что шеелит легко разлагается шавелевой кислотой с выделением осадка оксалата кальция. Таким образом, надобность в предварительном сплавлении отпадает. При кипячении с шавелевой кислотой в раствор кроме шеелита переходят только окислы железа; силикаты остаются незатронутыми и исследуются обычными методами.

Ход анализа. Навеску шеелитового концентрата 0,5—2 г обрабатывают, в зависимости от содержания примесей, 50—200 мл горячего 10% раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и кипятят 5 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 2—3 раза шавелевой кислотой,

в 100 мл которой содержится 10 мл HCl. Остаток смывают обратно в стакан, обрабатывают горячей соляной кислотой (1:10) для растворения оксалата кальция, переносят на фильтр и промывают горячей водой. Нерастворимый остаток¹ прокаливают, взвешивают, если надо знать общее содержание силикатных примесей, затем сплавляют с содой и анализируют обычными методами силикатного анализа.

Щавелевокислый раствор может содержать железо, присутствующее в руде в виде свободных окислов. Если требуется определить железо, то его можно отделить от вольфрама едким натром после разрушения щавелевой кислоты выпариванием с азотной кислотой. При малом содержании железа можно отделить осаждением сульфидом аммония, добавив предварительно винной кислоты из расчета 3 г на 1 г WO_3 .

Колориметрический метод

Для вольфрамовых минералов и концентратов с малым содержанием кремнезема хорошие результаты дает колориметрический метод, разработанный Ю. А. Черниковым и Б. М. Добкиной [15]. Ими установлено, что при определенной кислотности вольфрам не мешает определению кремневой кислоты.

Ход анализа.² Навеску руды 1—2 г (при содержании в ней 0,05—0,2% SiO_2) тщательно перемешивают в платиновом тигле с 1,2 г Na_2CO_3 и сплавляют 10—15 мин. до получения однородной массы. Сплав выщелачивают 30—40 мл воды, вытяжку собирают в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Пипеткой отбирают 5 или 10 мл раствора в стакан емкостью 50—100 мл и оттитровывают 2 н. HCl по метиловому оранжевому; таким образом устанавливают количество соляной кислоты, необходимое для нейтрализации аликвотной части раствора.

В зависимости от содержания кремнезема берут 10 мл раствора (или меньший объем) в пробирку и при помешивании прибавляют по каплям необходимое для нейтрализации количество 2 н. HCl и дополнительно 0,2 мл ее избытка. Прибавляют 3 мл 10% раствора CH_3COOH , 3 мл 5% раствора $(NH_4)_2 MoO_4$ и помещают на 5 мин. в кипящую водяную баню. По охлаждении (резко охлаждать не рекомендуется) пересводят раствор в пробирку для колориметрирования. В другую такую же пробирку вводят из микробюретки

¹ При наличии легко разлагаемых кислотами силикатов возможна потеря кремнезема, однако в щелочных концентратах такие силикаты встречаются редко.

² По ГОСТ 2483—51 навеску 0,1 г сплавляют с 3 г Na_2CO_3 , водную вытяжку собирают в мерную колбу емкостью 200 мл, для колориметрирования берут 10 или 25 мл. Для сравнения окраски применяют имитирующий раствор.

Имитирующий раствор 0,63 г K_2CrO_4 растворяют в небольшом объеме 0,5% раствора буры, помещают в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки 0,5% раствором буры. 1 мл раствора отвечает 0,1 мг SiO_2 .

стандартный раствор кремневой кислоты, содержащий в 1 мл 0,1 мг SiO_2 ; во взятом объеме можно колориметрировать от 0,08 до 0,5 мг SiO_2 . Добавляют воду до того же объема, как в испытуемом растворе, перемешивают, приливают 3 мл 10% раствора CH_3COOH и 3 мл 5% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, снова перемешивают и оставляют на 2 мин. Добавлением стандартного раствора уравнивают окраски. После каждой добавки уравнивают объемы водой и оставляют на 2 мин.

Содержание кремнезема в аликвотной части устанавливается по объему стандартного раствора, взятого для уравнивания окраски.

Содержание кремнезема вычисляют по формуле

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{cT V_a 100}{V_x a}$$

где c — объем стандартного раствора, мл;

T — титр стандартного раствора;

V_0 — общий объем вытяжки, мл (в данном примере 50 мл);

V_x — объем раствора, взятый для колориметрии, мл;

a — навеска, г.

Окраску можно сравнивать со шкалой стандартных растворов. При работе с фотоколориметром пользуются фиолетовым светофильтром; содержание кремнезема во взятом объеме в этом случае должно составлять от 100 до 600 γ.

Определение кремневой кислоты по синему продукту восстановления кремнемолибденового комплекса разработано для образцов, содержащих меньше 0,05% SiO_2 [15].

Реактивы

1. Соляная кислота — 2 н. раствор.

2. Уксусная кислота — 10% раствор.

3. Молибдат аммония — 5% раствор.

4. Стандартный раствор SiO_2 , содержащий 0,1 мг SiO_2 в 1 мл. 1,00 г чистого кремнезема сплавляют с 5-кратным количеством соды, сплав выщелачивают водой, прибавляют 5 г NaOH и разбавляют водой до 1 л. Разбавлением полученного раствора силиката 1% раствором Na_2CO_3 готовят раствор с содержанием 0,1 мг SiO_2 в 1 мл. Хранить раствор следует в парафинированной склянке.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В ПОРОДАХ, БЕДНЫХ ВОЛЬФРАМОМ

Сплавление навески и выделение кремневой кислоты производят так же, как в силикатах, с применением желатины (стр. 83). Вольфрам попадает в осадок не полностью и при малом его содержании может вовсе не осесть. Осадок прокалывают до постоянного веса при температуре 900—1000°, удаляют кремнезем с плавиковой и серной кислотами и остаток прокалывают при температуре не выше 850°, чтобы избежать ошибки вследствие летучести вольфрама; последний определяют из другой навески.

3. ОТДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА

Молибден является постоянным спутником вольфрамовых руд и при отделении вольфрама частично попадает в его осадок. Единственным надежным методом отделения молибдена от больших количеств вольфрама является его осаждение в виде сульфида из раствора, содержащего винную кислоту.¹ Определение вольфрама в фильтрате усложняется из-за необходимости разрушить винную кислоту. Поэтому молибден отделяют от вольфрама этим методом только при высоком содержании обоих элементов.

Менее точным является осаждение вольфрама с гидроокисью железа (стр. 801). При этом методе часть молибдена может удерживаться осадком гидроокиси; при большом содержании вольфрама часть его проходит в фильтрат. Поэтому осадок вольфрама приходится проверять на молибден, а осадок молибдена — на вольфрам колориметрическим путем. Этот метод несравненно проще сероводородного.

Ход отделения сульфидным методом. Осадок, содержащий молибден и вольфрам, выделенный кислотами или иным путем, прокаливают и сплавляют с едкой щелочью или содой. Сплав растворяют в воде; если надо, отфильтровывают нерастворимый остаток.

К раствору прибавляют винную кислоту или виннокислую соль из расчета 3 г на 1 г WO_3 и насыщают сероводородом (стр. 802).

В фильтрате разрушают винную кислоту² и осаждают вольфрам таннино-пниктоиновым методом. Обработка молибденового осадка — см. стр. 803.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА

Олово также является частым спутником вольфрама; чаще всего оно присутствует в виде касситерита, иногда в виде стапнина вместе с другими сульфидами. Определению вольфрама олово не мешает, при объемном же определении олова вольфрам дает синие растворы, затрудняющие титрование.

Олово можно отделить осаждением сероводородом в виннокислом растворе или осаждением в виде гидроокиси после сплавления с пиросульфатом калия. Эти методы описаны в разделе «Олово».

По данным С. Ю. Файнберга [34], некоторые оловянно-вольфрамовые концентраты, содержащие титан, плохо разлагаются кислотной обработкой и последующим сплавлением с пиросульфатом: значительная часть вольфрама остается в осадке с оловом. Для таких концентратов хорошие результаты давало отделение олова в виде

¹ Обзор методов разделения молибдена и вольфрама — см. Б. С. Христофоров [13]. Ю. А. Черных и В. Г. Горюшина [14].

² Разрушение винной кислоты — см. стр. 706.

четырёхбромистого отгонкой с бромистоводородной кислотой после сплавления пробы с перекисью натрия. Описание хода анализа см. в руководстве С. Ю. Файнберга [34].

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА, МЕДИ, ВИСМУТА И ДР.

Мышьяк, медь, висмут и другие металлы сероводородной группы определяют из азотнокислой вытяжки (HNO_3 — 1:1) обычными методами.

Если мышьяк присутствует в форме скородита (арсената железа), то в азотной кислоте он не растворяется; в раствор его можно перевести обработкой соляной кислотой остатка после азотнокислой вытяжки.

В. ОТДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

При анализе вольфрамовых минералов или богатых руд железо переходит в кислотную вытяжку и таким путем отделяется от вольфрама. Железо, связанное с силикатами, может быть определено из остатка после извлечения вольфрама аммиаком.

Отделение железа в виде гидроокиси

Едкий натр применяется для отделения больших количеств железа. При значительном осадке гидроокиси необходимо переосаждение железа. Вместо обработки едким натром можно пробу сплавить с содой или едкой щелочью и затем выщелочить сплав водой. Этими методами вольфрам отделяется также от циркония, редкоземельных элементов и титана. В щелочной вытяжке вольфрам определяется, в зависимости от его содержания, колориметрическим путем или тиннино-цинхониновым методом. Если объем щелочного фильтрата слишком велик, можно добавить соли алюминия и осадить вольфрам с гидроокисью алюминия аммиаком или нейтрализацией раствора до исчезновения окраски фенолфталеина.

Аммиаком отделить железо от вольфрама нельзя, так как часть вольфрама всегда удерживается осадком. При достаточном избытке железа вольфрам количественно переходит в осадок гидроокисей.

Отделение железа в виде сульфида

Железо может быть отделено от вольфрама сероводородом в аммиачном растворе, содержащем винную кислоту (ср. 660). Этот метод применяется при полных анализах и особенно пригоден при малом содержании железа. Если количество железа очень мало (десятые и сотые доли процента), полезно добавить в качестве коллектора соль ртути. Последнюю следует добавлять после пропуска-

ния сероводорода, так как в противном случае она в аммиачном растворе переходит в осадок до пропускания сероводорода и не способствует осаждению железа.

Определение закисного железа

Закисное железо можно определить разложением навески концентрированной соляной кислотой в токе углекислого газа (стр. 312). По разложении пробы раствор разбавляют водой, добавляют фосфорную кислоту и титруют бихроматом; выпадающая при разбавлении вольфрамовая кислота не мешает четкости изменения окраски индикатора. При определении всего закисного железа, включая силикатное, проводят разложение в платиновой колбочке (стр. 314). При разбавлении раствора вольфрамовая кислота обычно не выделяется.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА

Для определения марганца используют азотнокислый фильтрат после выделения вольфрама. К нему присоединяют остаток после растворения трехоксида вольфрама в аммиаке, для чего остаток ссыпают с пиросульфатом калия, сплав вышелачивают 2% H_2SO_4 , отфильтровывают нерастворимый остаток и раствор присоединяют к основному.

Марганец определяют, в зависимости от его содержания, объемным или колориметрическим методом (см. «Марганец и его руды»).

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

Фосфор определяют из азотнокислого фильтрата после отделения вольфрама. Фильтрат выпаривают, нейтрализуют аммиаком до мути, подкисляют азотной кислотой до концентрации 2%, осаждают молибденовым раствором и взвешивают осадок $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ (стр. 327). Часть фосфора может удерживаться осадком вольфрама, поэтому осадок вольфрамовой кислоты следует растворить в аммиаке и обработать магниезиальной смесью (стр. 329). Полученный осадок отфильтровывают, промывают 2% NH_4OH , прокаливают и взвешивают $Mg_2P_2O_7$. Найденное содержание фосфора присоединяют к полученному из кислотной вытяжки.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Небольшие количества ниобия и тантала могут входить в состав вольфрамитов; кроме того, при анализе вольфрамовых концентратов или шлихов вольфрамовых минералов могут сопутствовать колумбит, танталит и другие минералы ниобия и тантала. С другой стороны, небольшие количества вольфрама встречаются в ниобитанталатах. Определение вольфрама, ниобия и тантала при совместном присутствии описано в разделе «Ниобий».

VI. СХЕМЫ ПОЛНОГО АНАЛИЗА ВОЛЬФРАМОВЫХ МИНЕРАЛОВ И КОНЦЕНТРАТОВ

При полном анализе необходим предварительный спектральный анализ для определения характера примесей.

Разложение навески кислотами ведется так, как описано для богатых руд, но проводят его не в стеклянной посуде, а в фарфоровой или кварцевой чашке. Остаток после извлечения вольфрама аммиаком и нитратом аммония озоляют и еще раз обрабатывают несколькими миллилитрами кислоты, выпаривают кислоту почти досуха и, не фильтруя, добавляют аммиак и нитрат аммония для извлечения добавочного вольфрама.

Если анализируется шеслит, разложение можно вести одной азотной кислотой. В присутствии флюорита предварительно удаляют фтор повторным выпариванием с азотной кислотой.

Если проба содержит тяжелые металлы, они переходят в фильтрат при обработке кислотами (кроме олова, частично сурьмы). Удобнее извлекать их азотнокислой вытяжкой (1:1); вольфрамит при этом остается неразложившимся. Шеслит разлагается азотной кислотой, поэтому вытяжку приходится выпарить для полного выделения вольфрамовой кислоты в осадок.

Для отделения металлов сероводородной группы азотнокислый фильтрат выпаривают с серной кислотой, отделяют свинец и дальше анализируют методами, описанными в разделе «Анализ минералов и руд цветных металлов». При отсутствии металлов сероводородной группы в вытяжке разделяют железо, марганец и щелочноземельные металлы обычными методами. Аммиачную вытяжку выпаривают в платиновой чашке, прокалывают остаток до постоянного веса, после чего удаляют кремнезем с плавиковой и серной кислотами, снова прокалывают и взвешивают остаток. Если руда содержит молибден, следует определить колориметрическим путем его содержание в трехокиси вольфрама и внести поправку. Определять молибден надо из отдельной навески, так как он выделяется с вольфрамом лишь частично.

Методы анализа остатка от аммиачной вытяжки определяются его составом. В остатке могут быть неразложившиеся силикаты, кварц, окислы олова, титана, ниобия, тантала и циркон. При значительном содержании олова остаток анализируется как касситерит (стр. 565). Если олова нет или содержание его незначительно, определяют кремнезем выпариванием с плавиковой и серной кислотами, остаток сплавляют с пиросульфатом калия и далее анализируют в зависимости от данных спектрального анализа. Если есть олово, можно сплав растворить в винной кислоте, не фильтруя пропустить сероводород, отфильтровать осадок, сплавить его со щелочами (см. раздел «Олово») и в растворе определить олово. В фильтрате отделяют железо сульфидом аммония, затем осаждают титан, ниобий, тантал, цирконий купференом, осадок растворяют в плавико-

вой и серной кислотах и выпаривают до удаления фтора или сплавляют с пиросульфатом калия. Титан определяют колориметрическим путем, цирконий можно осадить фениларсоновой кислотой или определить в виде фосфата. Содержание ниобия и тантала обычно слишком мало, чтобы их можно было определить из этой же навески; в случае необходимости их выделяют кислым раствором таннина (стр. 669).

Шеелит или шеелитовый концентрат можно анализировать разложением шавелевой кислотой (стр. 832). Закисное железо, фосфор и серу определяют из отдельных навесок.

Ход полного анализа бедных вольфрамовых руд определяется их составом. Вольфрам определяют колориметрическим путем из отдельной навески. В ходе анализа вольфрам частично попадает в осадок кремневой кислоты, частично осаждается аммиаком с гидроокисями металлов.

ЛИТЕРАТУРА

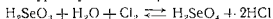
См. раздел «Молибден», стр. 815.

СЕЛЕН И ТЕЛЛУР

Селен и теллур принадлежат к рассеянным элементам, не образующим крупных самостоятельных скоплений в земной коре. Оба элемента иногда встречаются в свободном состоянии: селен в смеси с серой («селенистая сера»), теллур в виде кристаллов, напоминающих золото. Селениды и теллуриды преимущественно тяжелых металлов — свинца, меди, серебра, ртути и палладия — в небольших количествах сопровождают сульфиды этих металлов.

1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Селен и теллур, будучи аналогами серы, образуют газообразные гидриды, подобные сероводороду, очень легко окисляющиеся кислородом воздуха; их производными являются разнообразные природные соединения — минералы селениды и теллуриды. Селен и теллур образуют кислородные соединения, в которых проявляют валентность, равную четырем и шести. Двуокиси селена и теллура, образующиеся при горении соответствующих простых веществ или при обжиге селенидов и теллуридов, представляют собой твердые относительно низкоплавкие вещества и заметно летучи. Двуокись селена хорошо растворима в воде, с которой она образует селенистую кислоту; двуокись теллура почти нерастворима. При окислении селена и теллура азотной кислотой образуются селенистая и теллуристая кислоты. С аналитической точки зрения весьма существенны легко протекающие реакции восстановления селенистой и теллуристой кислот до элементарных селена и теллура. Эти реакции позволяют отделять селен и теллур от ряда сопутствующих элементов и определять их, взвешивая после высушивания осадки соответствующих простых веществ. Сильные окислители переводят селенистую и теллуристую кислоты в соответствующие соединения шестивалентных селена и теллура. Существенна реакция



Хлор окисляет четырехвалентный селен до шестивалентного, но эта реакция обратима; при нагревании солянокислых растворов хлор-ион восстанавливает селеновую кислоту до селенистой. Так как последняя значительно легче восстанавливается до элементарного селена, то предварительное восстановление соединений шестивалент-

ного селена до четырехвалентного нагреванием с соляной кислотой является обычной подготовительной операцией перед выделением селена.

Хлоропроизводные селена (в меньшей степени теллура) обладают большой летучестью. При кипячении солянокислых растворов селена образуется летучий $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$. В связи в этом следует отказаться от кипячения солянокислых растворов селена, а тем более от выпаривания их досуха, так как это повело бы к потере большей части селена.

Качественная проба на селен и теллур. Крупинку минерала помещают в небольшой фарфоровый тигель (или чашечку) и нагревают с несколькими каплями концентрированной серной кислоты и небольшим кусочком олова. В присутствии селена кислота окрашивается в зеленый цвет; при разбавлении зеленого раствора холодной водой выделяется красноватый осадок элементарного селена. В присутствии теллура кислота окрашивается в карминово-красный цвет; при разбавлении водой выделяется черный осадок теллура.

Эти реакции специфичны для селена и теллура.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ И ПОДГОТОВКА РАСТВОРА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Лишь в редких случаях приходится производить анализ минералов, богатых селеном или теллуrom, поскольку подобные минералы редко встречаются в природе. Чаще всего определяют селен или теллур при малом их содержании в сульфидных рудах и продуктах их обогащения, в пиритах, в окисленных железных рудах и в самородной сере. Это вынуждает увеличивать исходную навеску, что необходимо учитывать при обсуждении методов ее разложения.

Для перевода селена и теллура в раствор в большинстве случаев достаточной является обработка навески кислотами-окислителями. В полученном кислом растворе заключается практически весь селен и теллур взятой навески.

В специальных случаях может быть использована для разложения навески щелочная окислительная плавка с последующей водной вытяжкой, в которую практически полностью переходят селен и теллур в виде натриевых солей их кислот.

Необходимость большой исходной навески (10 г и более) усложняет анализ как при разложении навески кислотами, так в особенности при ее сплавлении. С этой точки зрения представляют интерес методы отгонки селена и теллура или в форме летучих хлористых соединений или в форме двуокисей.

I. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ КИСЛОТОЙ

Навеску руды 5—20 г разлагают в конической колбе, в стакане или чашке под стеклом 60—120 мл конц. HNO_3 . Кислоту приливают небольшими порциями во избежание бурной реакции.

По окончании разложения раствор нагревают и выпаривают до не большого объема. По охлаждении приливают 50—100 мл H_2SO_4 (1:1) и продолжают выпаривание до начала выделения паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают, разбавляют водой и отфильтровывают нерастворимый остаток.

Можно отказаться от прибавления серной кислоты, применяя осторожное выпаривание азотнокислого раствора досуха при возможно низкой температуре. Остаток от выпаривания обрабатывают разбавленной соляной кислотой, раствор нагревают (не кипятят) до растворения солей и нерастворимый остаток отфильтровывают.

В тех случаях, когда руда трудно поддается действию азотной кислоты, навеску можно растворить царской водкой в колбе с обратным холодильником. Однако интенсивно выпаривать раствор и в этом случае не следует.

Если разложение велось азотной и серной кислотами и азотная кислота удалена осторожным выпариванием с серной кислотой, то полученный раствор может служить непосредственно для определения селена. Если же азотная кислота не удалена и в особенности если разложение велось царской водкой, — следует выделить селен и теллур из полученного раствора осаждением их с гидроокисью железа. Для этого в раствор добавляют какую-либо соль окисного железа (если содержание железа в самом анализируемом материале невелико) в количестве, превышающем предполагаемое количество селена не менее чем в 40—50 раз. Далее из горячего раствора осаждают гидроокись железа прибавлением возможно малого избытка аммиака, фильтруют и промывают осадок горячей водой, содержащей немного аммиака и хлорида аммония. Промытый осадок растворяют в небольшом объеме разбавленной соляной кислоты.

2. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ СПЛАВЛЕНИЕМ

Сплавление с перекисью натрия производят в тех случаях, когда содержание селена или теллура в исследуемом материале достаточно высоко или если анализируемый материал очень трудно поддается кислотному разложению (например окисленные сурьмяные руды).

Сплавление ведут так, как указано на стр. 766. Сплав выщелачивают водой, нерастворимый остаток отфильтровывают и водную вытяжку подкисляют соляной кислотой. Если при этом выпадает осадок кремневой кислоты, то прибавляют 2—3 мл 1% раствора желатины и повторяют фильтрование.

3. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ ОТГОНКОЙ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Из двух методов отгонки селена и теллура — в форме хлоридов и двуокисей — лаборатория ВСЕГЕИ применяет лишь второй метод в варианте, разработанном нами [5]. Применяемая для этой цели установка (см. рисунок) представляет собой кварцевую трубку 1

длиной не менее 50 см и внутренним диаметром 2 см или более, обогреваемую газовыми горелками или трубчатой электрической печью, нагрев которой регулируется реостатом.

Кислород, поступающий из газометра 2, проходит через склянки Тищенко с перманганатом калия 3 и концентрированной серной кислотой 4, затем через колонку с твердой щелочью 5 и U-образную

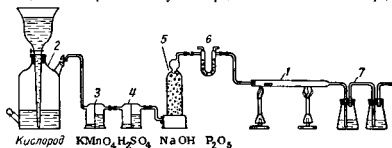


Схема прибора для отгонки селена и теллура

трубку с пятиокисью фосфора 6. Для поглощения образующихся летучих соединений селена и теллура служит разбавленная соляная кислота (1:1), помещенная в два последовательно соединенных поглотительных сосуда 7.

Навеску 10—20 г тонкоизмельченного материала помещают в фарфоровую лодочку, которую вставляют в трубку печи с таким расчетом, чтобы она находилась не ближе 10 см от переднего края печи. После надлежащего соединения всех частей медленно пропускают ток кислорода или воздуха и включают печь, температуру которой регистрируют термопарой. После достижения температуры 750° отгонку продолжают 30 мин., если она производится в токе кислорода, и 1,5 часа — если в токе воздуха. Окончание разложения отмечают по исчезновению белого дымка в первом поглотительном сосуде. Расход кислорода на один анализ составляет 10 л в час, воздуха — 25—30 л. По окончании отгонки прибор разъединяют. По охлаждении конец кварцевой трубки обмывают водой, собираемой в стакан, туда же сливают растворы из поглотительных сосудов. Подготовленный таким образом раствор служит для определения в нем селена и теллура весовым или колориметрическим методом.

III. ВЫДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

1. ВЫДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Восстановление селенистой и теллуристой кислот приводит к выделению элементарного селена или теллура.

Окислительный потенциал системы Se^{4+}/Se равен +0,74 в, а системы Te^{4+}/Te равен +0,57 в. В связи с этим селенистая кислота

восстанавливается даже слабыми восстановителями, такими, как соли двувалентного железа, сернистая кислота, органические кислоты, сахар и другие.

Теллуристая кислота восстанавливается до элементарного теллура более сильными восстановителями (солянокислый гидразин, хлорид олова, цинк). Сернистая кислота восстанавливает теллуристую кислоту только из слабосолянокислых растворов и не восстанавливает из сильнокислых. Солянокислый гидроксиламин восстанавливает теллуристую кислоту из аммиачных растворов и не восстанавливает из кислых. Многие органические соединения, иод-ион и соли двувалентного железа, легко восстанавливающие селенистую кислоту, не восстанавливают теллуристую кислоту.

В соответствии с этим для совместного выделения селена и теллура практически применяют или хлористое олово или соли гидразина, а также раствор, содержащий два восстановителя — сернистую кислоту и соль гидразина.

Выделение селена и теллура в виде простых веществ может явиться не только способом выделения их из раствора, но и методом весового определения. В последнем случае осадок элементарного селена или теллура отфильтровывают через взвешенный тигель с пористым дном, высушивают и взвешивают.

Если целью анализа является выделение селена и теллура из раствора, а не их весовое определение, то пригоден любой из приведенных выше сильных восстановителей.

Если же целью анализа является весовое определение селена и теллура, то в качестве восстановителя целесообразно применять соли гидразина или раствор, содержащий одновременно соль гидразина и сернистую кислоту. Восстановление хлоридом олова в этих случаях не следует производить, так как получаемый осадок оказывается недостаточно чистым.

Выделение селена и теллура солями гидразина производится из солянокислого раствора, содержащего 10—20% (по объему) HCl . Солянокислый раствор нагревают и прибавляют к нему 10 мл 10% раствора гидрохлорида или сульфата гидразина. Раствор оставляют стоять на теплой плитке в течение 2 час., при этом красный осадок элементарного селена переходит постепенно в черный (аллотропическая форма). По охлаждении осадок отделяют на взвешенном тигле с пористым дном № 4, промывают сначала водой, а под конец спиртом, высушивают в термостате при температуре не выше 100—105° и взвешивают.

Если в анализируемом материале присутствует только селен и притом в очень небольших количествах, то осадок требует продолжительного отстаивания перед фильтрованием. В этом случае целесообразно раствор оставлять отстаиваться в течение ночи.

Выделение селена и теллура хлористым оловом также производится из солянокислого раствора (15—20% HCl по объему).

К холодному раствору прибавляют по каплям 20% раствор SnCl_2 .

Вначале восстанавливается железо. По окончании этой реакции (о чем свидетельствует обесцвечивание раствора) прибавляют еще 2—3 мл SnCl_2 и раствор нагревают в течение 2—3 час. на горячей водяной бане, а затем оставляют стоять в течение ночи.

Определению селена и теллура мешает золото, легко восстанавливающееся из своих соединений. Если порода содержит золото, то выделенный восстановителями осадок следует отфильтровать через бумажный фильтр, растворить селен и теллур в азотной кислоте, отделить раствор от золота и выпарить его; затем, разбавив раствор водой и прибавив необходимое количество соляной кислоты, пересадить селен и теллур.

При очень высоком содержании мышьяка последний частично попадает в осадок селена и теллура. В этом случае осадок вновь растворяют и пересаживают селен и теллур.

Выделению селена и теллура мешает медь, если восстановление ведется хлоридом олова. В рудах, богатых медью, рекомендуется выделять селен и теллур осаждением их с гидроокисью железа; медь при этом остается в аммиачном фильтрате.

Если при разложении руды и подготовке раствора неизбежно выпадение хлорида серебра или сульфата свинца, осадки этих соединений можно отделять фильтрованием.

2. ОТДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА ОТ ТЕЛЛУРА И ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ¹

Разделение селена и теллура основано на различии окислительно-восстановительных потенциалов их соединений, благодаря чему можно подобрать условия, в которых восстановитель выделит только селен, а соединение теллура останется в растворе. Предварительно определив совместное содержание селена и теллура, а затем отдельно селена, по разности рассчитывают содержание теллура.

Отделение селена от теллура может быть осуществлено солянокислым гидроксиламином (стр. 847) или иодидом калия в солянокислом растворе с концентрацией HCl 4 : 100. Для выполнения отделения иодидом калия солянокислый раствор нагревают почти до кипения и прибавляют к нему 8 мл 10% раствора KI . После двухчасового нагревания осадку дают отстояться до следующего дня. Затем осадок элементарного селена фильтруют через взвешенный тигель с пористым дном, промывают соляной кислотой (1 : 20) до полного отмывания иод-иона и после высушивания взвешивают.

После отделения селена можно определить в фильтрате теллур, применяя для его выделения соль гидразина.

¹ Ход анализа для природных объектов приведен на стр. 846 и 848.

8. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Колориметрическое определение селена и теллура основано на измерении интенсивности окраски их коллоидных растворов, стабилизированных желатиной или гуммиарабиком. Окраска коллоидного раствора селена красно-оранжевая, а теллура — темнокоричневая.

Нижним пределом колориметрического определения является содержание 0,05 мг Se или Te в 100 мл раствора. Колориметрирование при их содержании свыше 0,8—1 мг в 100 мл раствора затрудняется вследствие большой интенсивности и малой устойчивости окраски. При высоком содержании селена или теллура растворы разбавляют до большего объема или берут для разбавления aliquотную часть раствора.

Определению селена и теллура мешает золото, выделяющееся вместе с ними. Ход анализа в присутствии золота — см. стр. 845. Медь и олово, окклюдируемые при выделении селена и теллура хлоридом олова, не мешают определению.

Колориметрическое определение селена и теллура с применением хлорида олова в качестве восстановителя можно производить в солянокислой среде [4] и в уксуснокислой (буферной) среде в присутствии виннокислой соли [3]. По опыту работы ВСЕГЕИ устойчивость окраски при обоих методах одинакова, но определение по способу В. К. Земель [4] проще.

Подготовка пробы

Колориметрическому определению предшествует выделение селена и теллура из анализируемой пробы отгонкой или кислотным разложением.

Выделение селена и теллура отгонкой. После отгонки селена и теллура (стр. 842) раствор, полученный в поглотительных сосудах, переносят в стакан, добавляют соляную кислоту до концентрации 10—20% по объему и осаждают селен и теллур хлоридом олова, гидразином или сернистой кислотой (стр. 843). Дальнейший ход анализа такой же, как при кислотном разложении пробы, начиная с операции обработки осадка.

Разложение пробы кислотами. Навеску руды 5—10 г обрабатывают 60—120 мл конц. HNO_3 (стр. 841). По окончании разложения выпаривают кислоту до небольшого объема, прибавляют 50—100 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до начала выделения паров. Можно выпаривать азотнокислый раствор и без добавления серной кислоты, но производить выпаривание в конце надо осторожно (не досуха).

Остаток после выпаривания растворяют в 100—150 мл воды, прибавляют 20 мл HCl , нагревают до растворения солей, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают горячей водой. Взамен выпаривания кислот можно выделить селен и теллур с гидроокисью

железа (стр. 842); этот метод необходимо применять при значительном содержании меди.

Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера или большом фильтре с платиновым конусом, промывают водой с добавкой хлорида аммония и аммиака и растворяют в возможно меньшем количестве соляной кислоты.

Полученный солянокислый раствор в объеме 100—150 мл (при концентрации соляной кислоты около 20% по объему) нагревают и осаждают 10% раствором SnCl_2 , прибавляемым по каплям. Сначала исчезает желтая окраска хлорного железа. При дальнейшем приливании реактива появляется красновато-коричневая или буроватая окраска. При стоянии раствор обесцвечивается с выделением красноватого или черного осадка. При очень малом содержании селена и теллура раствор следует оставить на ночь. Утром добавляют еще 1—2 мл раствора SnCl_2 .

Обработка осадка

Осадок селена и теллура отфильтровывают через возможно меньший фильтр или через небольшую пробку из бумажной массы, слегка вдавленную в вершину конуса маленькой воронки. Осадок переносят полностью на фильтр раствором 1 н. HCl , содержащей немного хлорида олова, и промывают 2% раствором HCl . Затем осадок растворяют на фильтре в возможно меньшем количестве соляной кислоты, в которую добавлен бром, приливая ее по каплям. Фильтрат собирают в коническую колбочку емкостью 50 мл с меткой на 25 мл. Можно также перенести осадок вместе с фильтром в колбочку или небольшой стакан и растворить его в 5 мл конц. HCl с бромом или 3—4 каплями HNO_3 . Как только осадок растворится и фильтр побелеет, прибавляют 5—7 мл воды, отфильтровывают раствор от остатков фильтра, прибавляют 5 мл HCl , промывают фильтр водой и доводят объем раствора до 25 мл.

Отделение селена от теллура

К полученному раствору селенистой и теллуристой кислот прибавляют 2 мл 25% раствора хлорида гидроксилamina и, накрыв колбочку стеклом, нагревают при 90° в течение 2—3 час.; по охлаждении раствор сливают через фильтр и декантацией промывают осадок селена водой. Фильтрат и промывные воды сохраняют для определения теллура.

Определение селена

Фильтр с осадком селена переносят в колбочку, растворяют в соляной кислоте, содержащей бром или 2—3 капли HNO_3 , разбавляют 5—7 мл воды, фильтруют и доводят объем раствора до 23 мл.

Затем прибавляют 1 мл 1% раствора желатины (или 5% раствора гуммиарабика), 1 мл 10% раствора хлорида олова и после перемешивания сравнивают в колориметре Дюбоска красную окраску анализируемого раствора с окраской стандартного раствора. При малом содержании селена можно колориметрировать сравнением со шкалой стандартных растворов в цилиндрах или мерных колбочках емкостью 25 мл.

Приготовление шкалы стандартных растворов

Отмеренные объемы стандартного раствора селена разбавляют 5 мл конц. HCl и водой до объема 25 мл. Затем добавляют желатину (гуммиарабик) и хлорид олова в тех же соотношениях и в той же последовательности, как к испытуемому раствору.

Если содержание селена невелико объем анализируемого раствора доводят до 10 мл (вместо 25 мл) и соответственно уменьшают количество добавляемой кислоты, при слишком высоком содержании селена отбирают часть анализируемого раствора в мерную колбу и разбавляют до метки соляной кислотой (1:4).

Определение теллура

Фильтрат и промывные воды, полученные после выделения селена, выпаривают досуха. Остаток растворяют в небольшом количестве воды, окисляют 1—2 мл HNO_3 , снова выпаривают досуха, прибавляют 3 капли конц. HCl и несколько миллилитров воды, переносят в цилиндр или мерную колбу и разбавляют соляной кислотой (1:4). Дальнейшее колориметрическое определение производят так же, как и определение селена.

Реактивы

- 1 Хлорид олова — 10% раствор в конц. HCl. Реактивом можно пользоваться 7—10 дней
- 2 Хлорид гидроксиламина — 25% раствор.
- 3 Желатина — 1% раствор или гуммиарабик — 5% раствор, свежеприготовленный
- 4 Стандартные растворы селена и теллура, содержащие 0,1 мг Se или Te в 1 мл 100 мг Se (Te) растворяют в азотной кислоте, осторожно выпаривают раствор досуха прибавляют 20 мл конц. HCl и доводят объем до 100 мл водой. Десятикратное разбавление этого раствора соляной кислотой (1:4) дает раствор, содержащий 0,1 мг Se(Te) в 1 мл.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА В МАТЕРИАЛАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Селен и теллур чаще всего приходится определять в рудах, содержащих большие количества сульфидов железа. Ход анализа для такого рода материалов подробно описан на стр. 846.

При весовом определении суммы селена и теллура осаждение производят не хлоридом олова, а гидразином или сернистой кислотой из объема раствора в 50—60 мл. Осадок отфильтровывают через фильтр с пористым дном, сушат и взвешивают (стр. 844). При от-

существовании таких тиглей можно фильтровать через тигель Гуча с вложенным на дно кружком, вырезанным из беззольного фильтра, или через обыкновенный фильтр, предварительно высушенный при 100—105°; в последнем случае фильтр без осадка и фильтр с осадком взвешивают в бюксе.

Отклонения от обычного хода анализа имеют место при анализе некоторых минералов и руд.

1. *Минералы или концентраты с высоким содержанием селена или теллура.* Анализ производят из небольшой навески; осаждение с гидроксидом железа применяют только при высоком содержании меди.

2. *Сурьмяные руды.* Сульфидные руды разлагают азотной кислотой; окисленные руды сплавляют с перекисью натрия. Осаждение с гидроксидом железа не применяют.

3. *Свинцовые руды.* Руду растворяют в азотной кислоте; основную массу свинца осаждают разбавленной серной кислотой, не удаляя азотной. В фильтрате осаждают селен (или теллур) с гидроксидом железа и выделяют далее хлоридом олова (стр. 844).

4. *Мышьяковые руды.* При весовом определении суммы селена и теллура в рудах эти элементы выделяют хлоридом олова или гидразином и переосаждают, так как при однократном осаждении гидразином осадок может быть загрязнен мышьяком.

5. *Руды, содержащие золото.* При обработке навески руды азотной кислотой (1:1) золото обычно в раствор не переходит. Если золото имеется в растворе, оно осаждается хлоридом олова, что заметно по характерной розовато-фиолетовой окраске раствора (кассид пурпур), резко отличающейся от оранжевой окраски селена. Мы считаем наиболее удобным для отделения золота растворять осадок, выделенный хлоридом олова в разбавленной азотной кислоте (1:4), не содержащей хлора; золото остается в осадке. Имеются указания [7], что при определении золота пробирным методом теллур количественно переходит в свинцовый королек; он может быть определен методом, описанным для свинцовых руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борковский А. А., Бабадова А. А. Зав. лаб., III, 306 (1934).
2. Волков С. Т. Определение селена и теллура в рудах и концентратах, содержащих золото. Госгеолыздат, 1945.
3. Волков С. Т. Зав. лаб., V, 1429 (1936).
4. Земель В. К. Зав. лаб., V, 1433 (1936).
5. Смирнов М. Н. Определение малых количеств селена в рудах. Материалы ВСЕГЕИ, Геохимия, № 6 (1947).
6. Brückner K., Z. anal. Chem., 94, 305 (1933).
7. Schoeller, W. Analyst, 64, 318 (1939).

ЗОЛОТО, СЕРЕБРО И ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ¹

Золото, серебро и платиновые металлы обычно встречаются в горных породах в состоянии высокого рассеяния и в весьма малых количествах по отношению к другим компонентам. Определить их содержание при этих условиях обычными методами, предусматривающими растворение навески (мокрым путем), можно лишь в относительно редких случаях: когда оно оказывается не очень малым.

Для определения малых концентраций металлов этой группы (порядка грамма и долей грамма на тонну породы) обычные аналитические методы непригодны. В этом случае применяют «сухой», или «пробирный», метод извлечения благородных металлов из значительной навески с последующим аналитическим определением их содержания в полученном «концентрате».

В основу пробирного метода положена легкая растворимость золота, серебра и платиновых металлов в расплавленном свинце, которая позволяет извлекать с помощью свинца благородные металлы, рассеянные в породе (в навеске). Для анализируемой породы подбирается с учетом ее состава шихта — такой комплекс веществ, с которым порода образует наиболее легкоплавкую смесь и по расплавлению — наименее вязкий расплав. В шихту обязательно вводится окись свинца (глет) и восстановитель (уголь, мука и др.). Хорошо смешанная шихта нагревается до высокой температуры; при этом по всему ее объему протекает восстановление глета до

¹ В первом издании настоящей книги были помещены две главы, посвященные рассматриваемым металлам, написанные ныне покойными Б. Г. Карюным и К. И. Аргентовым. За истекший со времени первого издания период Лаборатория ВСЕГЕИ не вела исследовательских работ в области анализа благородных металлов и поэтому не имела материала для серьезной переработки и дополнения этих глав. Однако ради полноты охвата различных методов анализа минерального сырья Редакция считала целесообразным привести в настоящем издании материал, хотя бы в общих чертах отражающий специфику пробирного метода концентрирования благородных металлов и анализа получаемых корольков. При этом были использованы и материалы глав первого издания книги.

За всеми подробностями методики пробирного анализа и разделения платиновых металлов Редакция отсылает читателя к указанным в списке литературы сводным работам и в особенности к ценнейшим материалам «Известий сектора платины и других благородных металлов ИОНХ АН СССР».

Настоящая глава была просмотрена профессором доктором И. Н. Масленниковым. Редакция выражает ему благодарность за ценные советы.

металлического свинца, растворяющего благородные металлы и опускающегося благодаря малой вязкости расплава и своей большой плотности на дно сосуда, в котором производилась плавка. По охлаждении свинцовый королек, заключающий определяемые металлы, механически отделяется от стеклообразного шлака. Дальнейшие операции имеют целью удалить свинец-растворитель, сохранив растворенные металлы. Эти операции осуществляются путем «шерберной плавки» — плавления свинцового королька на «шербере», когда свинец окисляется и улетучивается в виде паров окиси свинца, а также путем «купелирования» — плавки на «капелях», сделанных из костяной муки и имеющих способность впитывать расплавленную окись свинца, не пропуская в свое тело золота, серебра и платины. Остающийся на капели микроскопически малый королек подвергается дальнейшему химическому анализу, получившему специальное название «разварки» королька.

При определении благородных металлов сухим способом существенное значение имеет правильная подготовка пробы к анализу, ее измельчение и сокращение, так как чаще всего распределение благородных металлов в породе неравномерно.

Для того чтобы приблизить состав пробы к среднему составу анализируемой породы, возможно большую массу последней измельчают и сокращают путем квартования (или с помощью делителей) до относительно небольшой массы (порядка 1 кг).

I. НАВЕСКА, ОБЖИГ ЕЕ

Навеску отбирают из средней пробы, полученной после сокращения большой массы исходного материала. Размер навески зависит от ожидаемого содержания благородных металлов. Для бедных пород, с которыми обычно и приходится иметь дело в лаборатории, размер навески для определения содержания серебра колеблется от 50 до 200 г и для определения содержания золота — от 200 до 500 г. Для определения содержания платиновых металлов навеску увеличивают до 500 г и более. В тех случаях, когда содержание серебра высоко (например в содержащих серебро минералах, богатых сульфидных рудах), размер навески значительно уменьшают и определение может быть успешно выполнено «мокрым» способом.

Навеску или непосредственно смешивают с соответствующими реагентами и плавят, или же предварительно обжигают. Обжиг применяют в тех случаях, когда анализируемая порода (руда) заключает серу (сульфиды), мышьяк, сурьму, так как эти элементы обуславливают неполноту перехода благородных металлов в свинцовый королек при дальнейшей плавке. Окисление сульфидов может быть осуществлено и в процессе плавки с помощью селитры.

Обжиг производят в муфеле на плоскостонных чашках или полпосах из глины или фарфора; обжигаемое вещество должно быть рассыпано по дну сосуда тонким слоем.

При обжиге температуру поднимают постепенно, доводя ее до красного каления. С этого момента идет быстрое выделение сернистого газа и окисление мышьяка и сурьмы. После нагревания в течение часа при температуре темнокрасного каления температуру муфеля поднимают, чтобы по возможности разложить сульфаты. Разложение последних идет частично за счет термической диссоциации (сульфаты железа), частично путем взаимодействия их с кварцем, вытесняющим трехокись серы. После получасового нагревания при высокой температуре операцию обжига считают законченной. Порода заключает в основном окиси и силикаты с незначительной примесью сульфатов, мышьяково- и сурьмянокислых солей.

Если содержание мышьяка и сурьмы высоко, обжиг следует производить при хорошей тяге или (в полевых условиях) на воздухе. Обжиг ведется возможно медленнее. Температура медленно повышается до красного каления и обжигаемое вещество периодически перемешивается. Под конец обжига температуру на короткое время повышают (примерно на полчаса).

Аналогично выполняют обжиг навески породы при высоком содержании в ней свинцового блеска или цинковой обманки.

При высоком содержании мышьяка и сурьмы обжиг можно проводить с добавкой древесного угля вводимого в форме тонкоизмельченного порошка в таком количестве, чтобы объем его примерно отвечал объему навески. Уголь нужно хорошо смешать с навеской. Прибавление угля устраняет образование окисленных соединений мышьяка, сурьмы и серы. Если вещество при обжиге спекается, то к нему рекомендуется предварительно прибавить порошок кварца в количестве, равном половине веса навески. Обжиг производят при постепенном подъеме температуры, периодически перемешивая обжигаемую смесь, и ведут до полного выгорания угля. Если обожженный материал все же окажется спекшимся, следует его измельчить, снова смешать с углем и повторить обжиг.

II. ШИХТА, РАСЧЕТ СОСТАВА, РЕАГЕНТЫ

В анализируемом веществе могут заключаться восстановители, в более редких случаях — окислители. Восстановители в значительной мере удаляются при обжиге навески или их можно «нейтрализовать» путем введения в шихту окислителя (селитры).

Присутствие восстановителей или окислителей в анализируемом веществе важно знать потому, что оно сказывается на количестве свинца, выплавляемого из глета в процессе плавки. Для успешного извлечения благородных металлов из породы количество выплавленного свинца не должно быть очень малым; вместе с тем большие количества свинца (слишком тяжелый королек) осложняют работу и также нежелательны. Обычно стараются при тигельной плавке (стр. 855) получить королек весом 25—40 г.

Для расчета вводимого восстановителя нужно предварительно установить «восстанавливающую способность» самой анализируемой породы. Это производится следующим образом. Навеску породы (5 г) тщательно смешивают с 20 г глета и смесь плавят в тигле. Если по окончании плавления на дне тигля окажется свинец, — в руде есть восстановители, и «восстанавливающая способность» породы тем выше, чем больше выделилось свинца.

Выделившийся свинец взвешивают и если его менее 2,5 г (при навеске порола в 5 г), то рассчитывают необходимое количество восстановителя, которое должно быть дополнительно введено в шихту. Расчет производится следующим образом. Найденный вес свинца умножают на 10 при навеске порола в 25 г или на 40 при навеске в 100 г и произведение вычитают из веса свиного королька, который желательно получить. Вводимый извне восстановитель должен обеспечить выделение свинца в количестве, восполняющем эту разность. Чтобы вычислить это количество, надо знать, сколько граммов свинца восстанавливает 1 глета 1 г восстановителя. Приводим данные о «восстанавливающей способности» некоторых веществ:

1 г муки	восстанавливает	15 г свинца (из его окиси)
1. древесного угля	36	•
1. кокса	24	•
1. крахмала	11	•
1. сахара	14,5	•

Разделив разность в весе свинца, которую должен обеспечить извне вводимый восстановитель, на его «восстанавливающую способность», получим вес восстановителя, который должен быть введен в шихту.

Если при определении «восстанавливающей способности» порола вес выделенного свинца окажется равным половине навески порола или еще большим, то в случае плавки больших навесок (100 г и выше) вес свинца, выплавленного за счет имеющихся в породе восстановителей, окажется чрезмерно большим. Предварительный обжиг навески уменьшает содержание восстановителей. Если обжиг пробы нежелателен, то к ней перед плавлением добавляют окислитель, «нейтрализующий» избыток восстановителя.

Количество прибавляемого окислителя рассчитывают таким образом: найденный вес свинца (при предварительной плавке) умножают на 20 и из полученной величины вычитают тот вес свиного королька, который желательно получить (например 25 г). Зная, что 1 г селитры эквивалентен 4 г свинца, делят разность на 4 и получают вес селитры, которая должна быть введена в шихту.

Перейдем к характеристике реагентов, входящих в состав шихты.

Одним из важнейших реагентов является окись свинца — глет, выполняющая разнообразные функции при плавке; продукт восстановления глета — металлический свинец — является коллектором для благородных металлов; реагируя с кремнеземом и другими окислами, глет образует легкоплавкие соединения; наконец, глет выполняет функции окислителя, окисляя сульфиды.

Глет должен быть свободным от серебра и других благородных металлов. Практически глет обычно все же содержит небольшое количество серебра, которое должно быть предварительно установлено, чтобы можно было рассчитать поправку. Для этого навеску глета порядка 200 г сплавляют со смесью 75—100 г соды, 35—50 г буры и 2 г порошкообразного древесного угля. Выплавленный свинец купелируют (стр. 858), выделяют и взвешивают серебро.

Глет может быть заменен суриком (Pb_3O_4), свиновыми белилами и ацетатом свинца.

Сода является основным компонентом шихты. Она образует относительно легкоплавкие соединения с кислотными окислами, разлагает силикаты и т. д. Поташ — еще более энергично действующий реагент и поэтому полезно вводить его в смеси с содой.

Кварцевый порошок (песок) прибавляют в тех случаях, когда анализируемый материал содержит большое количество оснований например при анализе окисленных руд, обожженных сульфидных руд, известковых пород и т. д. Назначение кварца — образование легкоплавких соединений с основными окислами. Кварц должен быть чистым (в отношении определяемых элементов). В анализе кварц можно заменять толченым стеклом.

Бура вводится в шихту для понижения температуры плавления и уменьшения вязкости расплава в конце плавки.¹ Буру необходимо предварительно обезводить плавлением в глиняных тиглях, густо натертых внутри мелом, или в железных тиглях. Плавленную буру выливают на чистую поверхность керамической плитки и по остывании измельчают.

Из других реагентов, вводимых в состав шихты, упомянем кислую фосфорноаммонийнатриевую соль, образующую при нагревании метафосфат натрия, реагирующий с основными окислами (перлы). Применяют также карбонат аммония, способствующий разложению сульфатов, плавиковый шпат, способствующий частичному удалению кремнезема в форме тетрафторида кремния, и, наконец, хлорид натрия, которым покрывают шихту перед ее нагреванием для уменьшения механических потерь вследствие разбрызгивания.

Дозировка указанных реагентов должна быть согласована с общим характером состава пробы. Если в составе анализируемой породы преобладают кислотные окислы (высокое содержание кварца), то нужно повысить количество плавней основного характера (сода, поташа); при преобладании в породе основных окислов (обоженных сульфиды и др.) увеличивают количество кислотных компонентов (кварца, буры, фосфорной соли). Для обеспечения легкоплавкости расплава необходим некоторый избыток соды (и поташа) над кислотными реагентами.

ТАБЛИЦА I

Примерный расчет шихты

На 1 вес. ч. породы	Взвешивают следующие компоненты, вес. ч.				
	глет	сода	бура	арев. уголь	кремнезем
Силикаты	0,5	2,5	0,5	0,05	—
Окисленные руды, обожженные сульфидные руды, известковые породы	0,5	1,5	1,0	0,02	0,5
Окисленные, но легко восстанавливаемые руды	0,5	2,0	2,0	0,02	0,5
Сульфидные необожженные руды	4,0	3,0	1,0	Селитра по расчету	0,5

¹ В начале плавки бура повышает вязкость и задерживает оседание корочек свинца.

Если состав анализируемого вещества известен, то дозировка компонентов может быть легко рассчитана. Однако в большинстве случаев состав породы неизвестен. Опытным путем установлен примерный расчет дозировки компонентов шихты для различных типов пород (табл. 1).

III. ТИГЕЛЬНАЯ ПЛАВКА

Подготовленная и тщательно перемешанная шихта помещается в шамотовый тигель (рис. 1) и нагревается в горне.¹

Тигли для плавления (рис. 1) должны иметь емкость 0,6—1 л. Тигель должен быть достаточно плотным и стойким по отношению к расплавленной шихте; вместе с тем он должен обладать достаточной теплопроводностью и огнеупорностью.

Для испытания на огнеупорность тигель подвергают действию самой высокой температуры, которую может дать горн, а затем погружают в воду. Хорошие тигли покрываются лишь сетью едва заметных трещин. Для испытания сопротивляемости тиглей разседающему действию компонентов шихты в них плавят глет с восстановителем; глет обладает наибольшим разседающим действием.

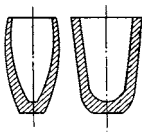


Рис. 1. Шамотовый тигель

Самый процесс плавления производится следующим образом. Тигли с шихтой, занимающей не более $\frac{2}{3}$ их объема, ставят в горн, который начинают постепенно нагревать. Быстрый подъем температуры недопустим, так как при этом трудно избежать механических потерь, обусловленных быстрым выделением воды и углекислого газа. Продолжительность плавки зависит от температуры горна и от свойств шихты. В начале плавки, при температуре порядка 700—900°, содержимое тигля начинает плавиться и приходит в движение; жидкая расплавленная масса кажется кипящей. Затем поверхность расплава становится спокойной. В этот период частицы свинца опускаются на дно тигля, и чем продолжительнее этот период и меньше вязкость расплава, тем полнее извлекаются свинцом благородные металлы. Поэтому рекомендуется после того, как поверхность расплава успокоится, немного понизить температуру горна, опустить в расплав завернутую в бумагу смесь из 15—20 г глета и 0,25 г угля и после этого снова поднять температуру. Эту операцию можно повторить несколько раз; она полезна, но очень удлиняет плавку.

¹ Горн или тигельная печь должны быть специально построены. Наиболее удобны печи емкостью на 16 тиглей. Печи могут отапливаться углем или нефтью. Конструкции их мы не приводим, отсылая интересующихся к специальным руководствам.

Если плавка производится с введением окислителя (селитры), то поступают следующим образом. Навеска вещества с компонентами шихты, за исключением глета и угля, плавится в тигле вместе с окислителем. Тигель надо брать возможно большего размера и заполнять его не более чем на половину, так как реакции в тигле протекают очень бурно. Температуру горна следует поднимать как можно медленнее. Когда поверхность расплава станет спокойной, опускают в тигель в три приема 60—80 г глета, смешанного с 1,5—2 г угля. Перед каждым опусканием глета температуру горна понижают. Затем окончательно повышают температуру горна, держат некоторое время расплав при высокой температуре и потом постепенно охлаждают тигель.

Тигель по охлаждению разбивают и очищают механически (молотком) свинец от приставших частиц шлака или, не охлаждая тигля, выливают расплавленную массу в изложницы (рис. 2), со-

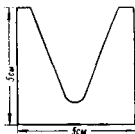


Рис. 2. Изложница

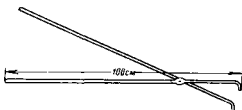


Рис. 3. Щипцы для тиглей

бирая таким образом свинец на дне изложницы. Такой прием позволяет использовать тигель несколько раз.

Необходимо иметь специальные щипцы для тиглей длиной 1 м (рис. 3).

IV. ШЕРБЕРНАЯ ПЛАВКА

Шербером называется шамотовая плоскодонная чашка (рис. 4), в которую помещают свинцовый корольек. Шербер нагревают в спе-

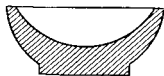


Рис. 4. Шербер

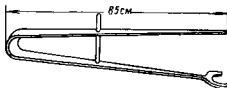


Рис. 5. Щипцы для шерберов

циальной муфельной печи, снабженной вентиляционной трубой для удаления паров. Назначение шерберной плавки заключается в окислении свинца кислородом воздуха и испарении большей части образующейся окиси. Одновременно происходит очистка королька от

примесей меди, цинка и олова, переходящих в шлак, для чего в шербер вводится некоторое количество буры.

Шерберная плавка иногда может иметь характер и самостоятельной операции, заменяющей плавку в тиглях. Это бывает в том случае, когда исследуемый материал очень богат благородными металлами и исходная навеска может быть уменьшена до 5 г.

Шерберы должны удовлетворять тем же требованиям, какие предъявляются к тиглям.

Для перемещения шерберов в муфеле употребляются специальные шипцы (рис. 5).

Шерберная плавка свинцового королька

Королек свинца, которому молотком придана примерно кубическая форма, помещают в шербер. Муфель разогревают до вишнево-красного каления, после чего вводят в него шербер с корольком и небольшим количеством буры.

При плавке сера, мышьяк и теллур окисляются кислородом воздуха и частично кислородом глета, образующегося при окислении свинца. Окислы железа, меди, цинка, никеля и других металлов, захваченных корольком, образуют с бурой легкоплавкий шлак. Серебро, золото и платиновые металлы растворяются в металлическом свинце.

В начале плавки в шербере шлак располагается по краям расплава, а центр его занимает расплавленный свинец. Температуру муфеля поднимают как можно выше, чтобы быстрее окончить шлакование. Когда последние следы металлов окислены, шлак постепенно закрывает всю поверхность расплавленного свинца. Этот момент может считаться окончанием шерберной плавки. Муфель закрывают, держа температуру его как можно более высокой. Через некоторое время шербер вынимают из муфеля и выливают расплавленную массу в изложницу. Когда расплав совершенно остынет, очищают оставшийся свинец от частичек шлака.

Если свинца осталось слишком много, так что он не может уместиться на капли (стр. 858), следует повторить шерберную плавку. Если свинец плохо куется, хрупок — это указывает на содержание в нем примесей меди, мышьяка, сурьмы и др. В этом случае также необходимо повторить плавку.

Во время плавления в шербере важно следить за температурой муфеля: если она низка в начале операции, то возможно увлечение части благородных металлов в шлак. Появление белых пятен сульфата свинца на поверхности свинца указывает на то, что температура муфеля очень низка. Если температура муфеля достаточна, но расплав кажется вязким, надо прибавлять в шербер время от времени по 0,2—1 г безводной (плавленной) буры, завернутой в бумагу.

Самостоятельная шерберная плавка

На стр. 857 указывалось, что при высоком содержании благородных металлов, допускающем малую навеску, можно воспользоваться шерберной плавкой материала со свинцом и бурой вместо тигельной плавки. Свинец берут в большом избытке по сравнению с весом исходного анализируемого вещества. Вместо свинца можно применять смесь глета с углем. В табл. 2 приводятся данные о соотношении весов навески и компонентов шихты при шерберной плавке.

ТАБЛИЦА 2

Соотношения весов навески различных руд и компонентов шихты

На навеску в г	Требуется		На навеску в г	Требуется	
	свинца, г	бур., г		свинца, г	бур., г
Свинцовый блеск . .	15—18	0,5	Медная руда	35—48	0,5
Свинцовый блеск, содержащий цинковую обманку и серый колчедан .	20—35	0,8	Теллуристая руда .	50	0,3
Серный колчедан . .	45—50	0,8	Богатая кремнеземом руда	25—30	1,5
Мышьяковый колчедан	45—50	1,5	Руда, содержащая барит	25—30	1,5
			Церуссит	10—15	0,5

V. ПЛАВКА НА КАПЕЛЯХ

Плавка на капелях, или «купелирование», имеет целью разделить свинец и благородных металлов.

Капли (рис. 6) делают из костяной муки. Пористая масса тела капли проницаема для расплавленного глета и расплавленных



Рис. 6. Капли

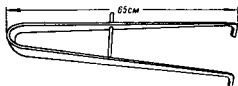


Рис. 7. Щипцы для капелей

соединений, образуемых им с окислами металлов, но непроницаема для расплавленных металлов.

Капли должны быть пористы, но достаточно прочны (не раздавливаются в щипцах), не должны трескаться при высокой температуре и разъедаться окислами.

Плавление осуществляется следующим образом: пустые капли помещают в муфель и нагревают его до красного каления. После этого помещают на каплю свинец в форме небольшого кубика, вес которого должен быть несколько меньше веса капли. Муфель за-

крывают. При закрытом муфеле свинец быстро плавится. В первые минуты плавления поверхность его покрыта темной коркой, но затем она становится блестящей. Тогда приоткрывают заслонку муфеля; начинается окисление. На поверхности свинца появляются глет, образующий подвижные пятна, постепенно исчезающие в порах капели. Одновременно появляются пары окиси свинца, поднимающиеся к своду муфеля.

При этой операции следует особенно внимательно следить за температурой муфеля: она не должна быть слишком высокой, так как это может вызвать частичную потерю определяемых металлов. При надлежащей температуре пары окиси свинца поднимаются медленно, поверхность расплава блестяща и на краях капели не видно кристаллов глета. Когда температура слишком высока, края расплава становятся неясно видимыми, пары глета почти не видны или же они поднимаются к своду муфеля слишком быстро. В таких случаях необходимо понизить температуру муфеля. Если муфель нагрет недостаточно, пары окиси свинца поднимаются тяжело и медленно, не достигая свода муфеля, а на окружности капели образуется кольцо из кристаллов глета.

По мере того как протекает плавка, окисление ускоряется, число пятен глета на поверхности расплава увеличивается, растет и скорость их движения. Металлический расплав постепенно уменьшается в размерах, оставляя красный след на стенках капели. Поверхность расплава делается выпуклой и приобретает ослепительный блеск. В этот период необходимо как можно быстрее повысить температуру муфеля, чтобы расплав оставался жидким, так как с уменьшением объема расплава вязкость его увеличивается. Когда операция подходит к концу, блестящих частиц глета делается все больше и больше; они быстро двигаются по поверхности расплава. Затем блестящие частицы исчезают и поверхность расплава на момент теряет свой блеск, чтобы потом снова покрыться массой иризирующих частиц, движущихся с очень большой скоростью. Затем они опять исчезают, и поверхность теряет свой блеск; через несколько секунд последние следы глета поглощаются капелью и на ней остается блестящий расплав из благородных металлов, образующий маленький, часто едва видимый королек.

Для извлечения капели пользуются щипцами (рис. 7).

Капель из накаливаемого муфеля следует выдвигать очень медленно, чтобы она охлаждалась постепенно. При быстром охлаждении может произойти «вырастание серебра», связанное с потерей им поглощенного кислорода.

Королек по окончании операции равномерно округлен. Его поверхность при правильном ведении купелирования должна быть матовой. Сплав может содержать наряду с серебром и золотом также платиновые металлы. Присутствие золота обнаруживается по бледножелтоватому цвету сплава. Ничтожное количество платины

делает сплав кристаллическим, шероховатым. Присутствие родия и иридия может быть обнаружено под лупой: на поверхности королька различимы маленькие черные пятна. Если температура купелирования была недостаточно высокой, в корольке остается свинец и посторонние металлы и он делается хрупким.

Корольек осторожно снимают с поверхности капли пинцетом, очищают от шлака и взвешивают на пробирных весах (или микро-весах).

Остановимся на вопросе о влиянии на ход купелирования посторонних металлов, если они присутствуют в свинцовом корольке. Посторонние металлы затрудняют и удлиняют операцию купелирования, а также ведут к частичной потере определяемых металлов.

Железо вредно, так как оно неполно поглощается каплей в форме легкоплавких соединений с глетом. Окись железа часто дает кольцо бурого цвета на поверхности капли; в этом кольце удерживается свинец, а с ним и определяемые металлы.

Цинк уже в начале плавления сгорает с выделением обильных густых белых паров; остаток цинка образует на краях расплава каемку светложелтого цвета, удерживающую часть свинца. Потери благородных металлов, как полагают, имеют место при энергично протекающей реакции горения цинка и за счет сплава цинка со свинцом (каемка).

Олово окисляется полностью в начале операции; окись его, не увлеченная глетом в поры капли, образует кольцо серого цвета, захватывающее часть свинца и также вызывающее потерю определяемых металлов.

Медь легко окисляется и образует легкоплавкие соединения с глетом. Однако часть меди все же остается неокисленной и всегда попадает в корольек. По виду сплава можно обнаружить присутствие в нем меди: сплав, содержащий медь, не имеет правильных круглых очертаний, представляется плоским, как бы расплюснутым. Повторным купелированием можно уменьшить содержание меди в корольке, но не удастся окончательно освободиться от нее.

Никель и кобальт труднее окисляются, чем предыдущие металлы, но окислы их образуют с глетом достаточно легкоплавкие, поглощаемые каплей соединения. Иногда никель дает все же на поверхности капли каемку, имеющую яркозеленый цвет.

Сурьма не мешает плавлению в капели, если содержание ее не превышает 1% веса свинца. При более высоком содержании сурьма сильно мешает плавлению. Испаряясь при высокой температуре, она увлекает благородные металлы и частично образует так много сурьмянокислого свинца, что последний не поглощается полностью каплей и оставляет светложелтый налет на ее краях. Аналогично влияние и мышьяка.

Потери благородных металлов при шерберовании и купелировании обусловлены отчасти улетучиванием их, отчасти увлечением их в поры капли, отчасти же неполным окислением свинца, в особенности при наличии примесей в нем посторонних металлов. Потери путем улетучивания, по видимому, ничтожно малы, хотя их наличие доказывается анализами сажи дымоходов плавильных печей, постоянно содержащей золото и серебро. Потери путем улетучивания возрастают, если в свинце присутствуют посторонние металлы. Потери, обусловленные проникновением благородных металлов в тело капли, также доказаны анализами.

Наиболее значительны потери серебра. Поэтому в результаты анализа вносят поправки посредством специальных таблиц поправок или путем контрольного опыта купелирования навески серебра в тех же условиях, в которых производилось купелирование партии проб.

VI. АНАЛИЗ КОРОЛЬКА, НЕ СОДЕРЖАЩЕГО ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Если порода не содержит платиновых металлов, взвешенный¹ королёк (необходимо убедиться под лупой, что он не заключает приставших частиц материала капли) растворяют в азотной или в серной кислоте. Эту операцию принято называть «разваркой» королька.

Золото не растворяется в азотной кислоте; если золото отсутствует, королёк полностью растворяется в азотной кислоте. Если при этом есть уверенность, что в корольке отсутствуют неблагородные металлы, в частности медь (в чем легко убедиться), то можно вес королька принять за вес серебра. Содержание серебра может быть более точно определено растворением королька в азотной кислоте и последующим определением в форме хлорида.

Если в корольке содержится золото, оно может быть по растворении серебра отфильтровано, промыто, прокалено и взвешено в виде металлического золота.

Следует иметь в виду, что серебро полностью растворяется в азотной кислоте при разварке королька лишь в том случае, если на одну часть золота приходится не менее 2—3 частей серебра. Если серебра содержится меньше, то оно неполно растворится в азотной кислоте и точное определение его будет затруднено. В таких случаях королёк вторично купелируют с добавкой навески серебра.

Растворение в серной кислоте несколько более длительно, но более надежно: серебро полностью растворяется и в тех случаях, когда его менее двух частей на одну часть золота.

По окончании растворения королька в серной кислоте охлажденный раствор осторожно разбавляют водой и отфильтровывают золото (и платину, если она имеется, см. стр. 862). В разбавленном фильтрате осаждают серебро обычным способом. Отфильтрованный осадок золота прокаливают и взвешивают. Если нет уверенности в его чистоте, растворяют осадок в царской водке, выпаривают раствор почти досуха, приливают соляную кислоту и повторяют выпаривание. Проведя эту операцию еще раз два, разбавляют раствор и осаждают золото щавелевой кислотой или другим восстановителем. Осаждение щавелевой кислотой производят из слабосолянокислого раствора, оставляя раствор на сутки в теплом месте. Отфильтрованный осадок промывают сперва разбавленной соляной кислотой, потом водой.

Для всех операций применяют фильтры и фарфоровые тигли самого малого размера. Взвешивание следует производить на весах с повышенной чувствительностью (микровесах, пробирных весах).

¹ Взвешивать следует на так называемых пробирных весах, обладающих повышенной чувствительностью и позволяющих взвешивать с точностью до 0,01—0,005 мг.

VII. АНАЛИЗ ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Благородные металлы концентрируют сперва в свинцовом, а потом в серебряном корольке методом, описанным выше для золота и серебра.

Величина исходной навески породы должна быть рассчитана так, чтобы серебряный корольек содержал несколько миллиграммов благородных металлов, если желательно определять их раздельно.

Для бедных руд следует брать навеску в 1 кг и вести плавку в 10 тиглях. В табл. 3 приведен состав типичных шихт.

ТАБЛИЦА 3

Состав типичных шихт

Вещество, г	Характер породы						
	силикати- ная	гемати- товая	извест- ковая	обож- женные суль- фиды	черный шлак богатый	хромит 40%	суль- фиды с ба- ритом
Навеска руды . . .	100	100	100	100	100	100	100
Сода углекислая . . .	160—200	100	—	120	—	—	100—200
Буря	—	—	60	60	—	—	30
Буря плавленая . . .	15	25	—	—	100	60	—
Глет	200—300	210	120	120	200	100	150—450
Кремнезем	—	25	15	12	—	45	0—30
Плавиковый шпат . .	—	—	—	—	—	—	45
Визный камень . . .	7,5	10,5	7,5	21	12	9	—
Селитра	—	—	—	—	—	70	70
Хлорид серебра . . .	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Покрывка	Поваренная соль или плавленая буря						

Можно рекомендовать, особенно малоопытным в пробирном искусстве химикам, обжечь руду для окисления сульфидов и затем плавить ее с восстановителем. Этот прием дает более сходящиеся между собой данные. Температура горна при плавке на платину должна быть несколько выше, чем при плавке на золото и серебро. Выдерживать тигли в горне надо дольше, чем при плавке на золото (не менее 1 часа после полного расплавления для тиглей емкостью около 700 мл). При плавке больших навесок (200—300 г) тигли следует выдерживать в горне несколько часов. Однако следует избегать плавить большие навески (более 100 г) в одном тигле.

При плавке с целью определения золота и серебра шлак и свинец обычно выливают из тиглей в железные изложницы. При пробах на платину лучше избегать такого приема потому, что платине обычно сопутствуют иридий и осмистый иридий — вещества, не растворяющиеся в свинце: они лишь механически захватываются свинцом, тонут в нем, а при выливании свинца из тигля легко могут

прилипнуть к его стенкам и утеряться. Тигель после охлаждения рекомендуется разбить и очистить королек свинца от шлака проковкой на наковальне.

После окончательного удаления свинца на капли образуется серебряный королек, заключающий все платиновые металлы и золота. При необходимости определения серебра пользуются отдельной навеской, к которой, естественно, не прибавлялось серебро.

Металлы платиновой группы, собранные в серебряном корольке, отчасти сплавлены с ним, отчасти окклюдированы им. В процессе купеляции осмий может полностью окислиться и испариться в виде OsO_4 . Поэтому при определении осмия, встречающегося в виде осмистого иридия, из отдельной большой навески исследуют свинцовый королек мокрым путем, не подвергая его купеляции; при этом плавка должна быть восстановительной (без селитры).

Обработка королька

Обработка серебряных корольков практически осуществляется «разваркой» в азотной или в серной кислоте.

Разварка в азотной кислоте. При разварке серебряного королька в азотной кислоте концентрацию последней постепенно увеличивают: сначала применяют азотную кислоту 1:4, затем 1:1 и под конец разварки 2:1.

Окрашивание азотнокислого раствора в желтый или красноватый цвет указывает на присутствие в корольке платины и палладия.

В результате разварки королька азотной кислотой в растворе окажется серебро, палладий и большая часть платины, а в нерастворенном остатке — золото, иридий, родий, а иногда и часть платины (если последней было много). Рутений, если он присутствует, также может остаться в нерастворенном остатке.

Следует иметь в виду, что такое распределение элементов имеет место лишь в том случае, если королек серебра был хорошо прокупелирован; иногда в нем остается некоторое количество меди (при большом содержании меди в руде), которое может перейти в раствор сплавленный с нею родий. Трудность купелирования богатых медью руд заставила выработать для них особые приемы предварительного удаления меди из навески, которые будут описаны дальше.

Необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что серебряный королек, особенно при спешной работе, может быть загрязнен небольшими количествами свинца, которые при дальнейшей обработке королька могут быть выделены вместе с платиной и увеличить ее вес.

Азотнокислый раствор, полученный при разварке серебряного королька, отфильтровывают на маленьком фильтре от нерастворившегося остатка, серебро осаждают соляной кислотой, предварительно разбавив раствор водой до 200—300 мл. Разбавление раствора перед осаждением серебра следует рекомендовать для избежания адсорбции платиновых металлов осадком хлорида серебра.

В том случае, когда осадок хлорида серебра окрашен (желтоватый

оттенек), следует растворить его в аммиаке и снова осадить с помощью азотной кислоты. После отстаивания в течение ночи хлорид серебра отфильтровывают и промывают водой, подкисленной азотной кислотой.

Фильтрат после отделения хлорида серебра выпаривают досуха, прибавляя к концу выпаривания для полного удаления азотной кислоты несколько капель соляной кислоты. Сухой остаток солей растворяют в разбавленной соляной кислоте, переносят раствор в маленький широкий стаканчик и выпаривают почти досуха. Остаток в стаканчике растворяют в возможно малом количестве хлорной воды и отфильтровывают последние остатки серебра через маленький фильтр.

Операция производится в стеклянной посуде, чтобы отчетливо видеть, как идет отделение остатков серебра. Полнота этого отделения имеет чрезвычайно важное значение, так как иначе вес серебра может быть ошибочно принят за вес платины.

После отделения серебра из фильтрата осаждают платину и палладий; для этого к раствору прибавляют несколько кристаллов соды и выпаривают его досуха с муравьинокислым натрием. Осадок платины и палладия промывают сначала горячей, а потом холодной водой, слегка подкисленной соляной кислотой, и переносят на маленький фильтр. Фильтрат после прибавления муравьинокислого натрия и соды повторно выпаривают для проверки на полноту осаждения.

Фильтр с осадком высушивают, прокаливают в маленьком фарфоровом тигле и взвешивают. Затем содержимое тигля растворяют в царской водке, выпаривают, остаток смачивают несколькими каплями соляной кислоты и растворяют в воде. Из полученного раствора палладий может быть осажден небольшим количеством раствора диметилглиоксима; желтый осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в царской водке и после разбавления полученного раствора переосаждают. Осадок после отстаивания отфильтровывают через взвешенный тигель с пористым дном, высушивают и взвешивают.

Переводный множитель на палладий — 0,3167.

Нерастворившийся в азотной кислоте остаток серебряного королька, который может содержать золото, иридий, родий, рутений, остатки платины и следы свинца и меди, промывают теплым аммиаком для удаления следов хлорида серебра. Последний может образоваться, если азотная кислота, в которой велась разварка королька, содержала следы хлора.

Остаток металлов нагревают со слабой царской водкой (1:3), которая растворяет золото и остаток платины. Нерастворившиеся металлы — иридий, родий, рутений — отфильтровывают и взвешивают их сумму.

Раствор золота и платины в царской водке выпаривают досуха, еще два раза выпаривают с соляной кислотой для удаления следов азотной кислоты, растворяют в воде и кипятят со щавелевой кисло-

той. При этом в осадок выделяется золото, а платина остается в растворе. Если золото содержится в значительном количестве, то при выпаривании оно выделяется на дне чашки в виде бурого колючка или пятна. После отделения золота фильтрат для проверки полноты осаждения оставляют на продолжительное время (на ночь) в теплом месте. Если выделения золота не происходит, фильтрат подшелачивают содой и выпаривают с муравьинонатриевой солью. Выделившуюся платину отделяют, промывают, высушивают и взвешивают. Вес ее присоединяют к весу платины, полученной при растворении королька в азотной кислоте. Содержание платины и других ценных металлов выражают в граммах на тонну руды.

Не растворимый в слабой царской водке остаток (иридий, родий) обычно бывает настолько мал (даже при большой исходной навеске), что с ним трудно бывает в каждом отдельном случае предпринять какие-нибудь дальнейшие операции. Однако если сплавить его с небольшим количеством пиросульфата калия в фарфоровом тигельке, то в присутствии родия появляется желтоватая окраска. При растворении сплава в соляной кислоте и выпаривании раствора желтая окраска переходит в розовую. Иридий остается в виде крупинки, не растворимой в соляной кислоте после сплавления с пиросульфатом калия; с ним же остается и рутений, если он только входит в сумму. Последний может быть открыт сплавлением с содой на крышке платинового тигля, причем капля соды окрашивается в оранжевый цвет вследствие образования рутената натрия.

Разварка в серной кислоте. Разварка серебряного королька, содержащего металлы платиновой группы, в концентрированной серной кислоте (9:1) приводит к переходу палладия в раствор, окрашивающийся при этом в желтоватый цвет. По охлаждении сернокислый раствор осторожно сливают с нерастворимого остатка. К остатку быстро приливают 30 мл воды. При этом наблюдается сильное разогревание и первоначально выделившийся сульфат серебра снова растворяется. Остаток отфильтровывают и промывают на маленьком фильтре. Он состоит из золота, платины, иридия, части родия, в редких случаях рутения и части палладия. В сернокислом растворе содержатся серебро, большая часть палладия, часть родия и, возможно, следы платины.

Не растворившийся в серной кислоте остаток обрабатывают разбавленной (1:3) царской водкой, которая при продолжительном нагревании (2—3 часа) на водяной бане растворяет платину, палладий и золото. Нерастворившиеся иридий и родий отфильтровывают, промывают, высушивают и взвешивают вместе.

Раствор, содержащий платину, золото и палладий, выпаривают досуха, еще два раза выпаривают с соляной кислотой почти (но не совсем) досуха и растворяют в воде. Продолжительным кипячением со шавелевой кислотой выделяют золото.

Раствор, содержащий хлористые соединения палладия и платины, выпаривают и обработкой муравьинокислым натрием (стр. 864)

выделяют палладий и платину. Взвешиванием определяют их сумму. Палладий отделяют от платины так же, как и при разварке королька азотной кислотой. Испытание остатка, не растворимого в слабой царской водке, производят по схеме, описанной на стр. 864.

Сернистый филтрат, содержащий несколько миллилитров серной кислоты, выпаривают сначала на водяной бане, а затем на сетке для удаления большей части серной кислоты. Охлажденный остаток выливают в 100—150 мл воды. Из полученного раствора прибавлением (по каплям) соляной кислоты осаждают серебро. После продолжительного нагревания, когда осадок хлорида серебра коагулирует, его отфильтровывают и промывают горячей водой. Из филтрата выделяют палладий, осаждая его диметилглиоксимом. По отделении осадка глиоксимины палладия филтрат при нагревании обрабатывают сероводородом, чтобы выделить следы платины, а также родия, который мог перейти в раствор при разварке королька концентрированной серной кислотой. Если при продолжительном пропускании сероводорода образуется бурый осадок, его собирают, прокаливают, взвешивают и испытывают на родий и платину.

И в данном случае следует обратить особое внимание на тщательное отделение серебра. Взвешенные осадки палладия лучше еще раз растворить в царской водке, раствор выпарить досуха и растворить в малом количестве воды, подкисленной соляной кислотой, причем не должно оставаться муты.

Колориметрическое определение платины

При очень малом содержании платины в руде (менее 0,2 мг) весьма удобно колориметрическое определение ее по методу, разработанному Дэвисом. Метод основан на том, что сернистый раствор платинохлористоводородной кислоты при действии на него хлорида олова окрашивается в красный цвет, переходящий при разбавлении в желтый вследствие восстановления платинохлористоводородной кислоты. Окраска настолько интенсивна, что позволяет открыть платину при концентрации 2,5 γ в 1 мл раствора.

Интенсивность окраски уменьшается с повышением концентрации кислоты, однако кислотность не должна быть менее 0,1 н., так как при меньшей концентрации кислоты возможно осаждение хлорида платины. Поэтому необходимо, чтобы кислотность во всех пробах была одинакова. Дэвис рекомендовал стандартный раствор, содержащий 38 мл конц. HCl в 1 л.

Анализ пород, богатых медью

Определение благородных металлов и особенно металлов платиновой группы весьма затруднено в рудах и других материалах, богатых медью. В таких случаях обычная плавка пробы со свинцом (стр. 855) не достигает цели, так как большое количество меди ошлаковать весьма трудно, а повторные плавки неизбежно связаны с потерей благородных металлов.

В этом случае рекомендуется применять комбинированную обработку пробы, заключающуюся в чередовании мокрого и сухого

методов. В случае окисленных медных руд навеску непосредственно обрабатывают кислотами. В случае сульфидных руд ее предварительно хорошо обжигают при температуре около 600° и постоянном перемешивании. При анализе медного слитка его сперва растворяют в азотной кислоте, выпаривают досуха и прокаливают при 450° до превращения всей меди в окись.

Окись меди растворяют в смеси 10 частей 3% H_2O_2 с 1 частью конц. H_2SO_4 при подогревании в течение короткого времени. Кипячением разлагают избыток перекиси водорода, после чего прибавляют раствор хлорида натрия, чтобы осадить небольшие количества серебра, могущие перейти в раствор, а также 5 капель 10% KI для осаждения палладия. Дав отстояться осадку, раствор фильтруют через бумажный фильтр и промывают горячей водой; раствор должен быть достаточно разбавлен. Остаток снова обрабатывают разбавленной серной кислотой с перекисью водорода и фильтраты также обрабатывают хлоридом натрия и иодидом калия. Вновь полученный осадок отфильтровывают и вместе с осадками от хлорида натрия и иодида калия плавят с глетом и анализируют так, как описано на стр. 862.

VIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА МОКРЫМ ПУТЕМ

Метод был разработан для сульфидных руд К. А. Ненадкевичем [4] и с успехом применялся нами в течение ряда лет; в ход анализа был внесен ряд усовершенствований [2].

При разложении руды концентрированной серной кислотой почти все металлы растворяются. Нерастворимый остаток в основном состоит из кварца, неразлагаемых силикатов и содержит все количество золота в виде металла. Из этого остатка золото извлекают раствором иода. При последующей обработке иодного раствора металлической ртутью золото извлекается ртутью, образуя амальгаму. Ее растворяют в азотной кислоте и оставшееся в осадке золото собирают каплей ртути. После отгонки ртути взвешивают полученный королек золота.

Кварцевые руды лучше разлагать смесью плавиковой и серной кислот в свинцовых чашках. Для извлечения сульфата свинца нерастворимый остаток обрабатывают раствором ацетата свинца.

Метод не может быть рекомендован для бедных руд, так как при навеске 25 г королек золота весом 0,1 мг отвечает содержанию золота 4 г на 1 г руды. Данная навеска может не обеспечить правильности средней пробы и для руд с крупной вкрапленностью золота; в этих случаях следует брать средний результат анализа из нескольких навесок.

Анализ по этому методу должен производиться с максимальной тщательностью, так как небольшие потери уже резко сказываются на результатах. Разумеется, необходимо следить и за тем, чтобы не

только азотная кислота, применяемая для растворения ртути, не содержала хлора, но чтобы во время растворения ртути поблизости не было паров соляной кислоты или хлора.

Ход анализа. Проба должна быть измельчена до величины зерна не более 0,2 мм в диаметре. Особое внимание следует обращать на отбор средней пробы; тяжелые частицы золота при хранении и в особенности при пересозке проб могут отсеиваться в нижние слои. Необходимо самым тщательным образом перемешивать руду перед взятием навески.

Разложение руды. Навеску 25 г (взятую на технических весах) помещают в коническую или плоскодонную колбу из жаростойкого стекла емкостью 250—300 мл; при отсутствии таких колб разложение можно вести в глубокой фарфоровой чашке диаметром 13—15 см. К пробе приливают 100 мл конц. H_2SO_4 . Возможно применение технической кислоты; с успехом можно работать с Glover-ной кислотой, содержащей азотную; при этом разложение идет еще лучше. Колбу или чашку закрывают воронкой (или часовым стеклом) и нагревают до кипения на колбонагревателе или песчаной бане. Удобно проводить разложение в фарфоровой чашке, закрытой большой опрокинутой воронкой с коротким концом; часовые стекла менее удобны, так как они нередко лопаются. При разложении в конической колбе целесообразно закрыть ее с боков листом асбеста.

Время разложения зависит от состава руды и степени ее измельчения и составляет в среднем 3—4 часа; разложение ведется при кипячении и считается законченным, когда сера начнет стекать по стенкам в виде прозрачных капель, а в осадке исчезнут черные частицы и вся проба примет сероватый или белый цвет. Если кислоты осталось мало, а видимое разложение еще не наступило, пробу необходимо охладить, добавить 20—30 мл кислоты и продолжать кипячение.

Если руда содержит много кальция, следует обработать навеску разбавленной (1:5) азотной кислотой, отфильтровать нерастворимый остаток и после озelenения фильтра приступить к его сульфатизации. По указанию К. А. Ненадкенича, богатые антимонитовые руды предварительно подвергают хлорированию путем нагревания навески с двойным количеством хлорида аммония при температуре 300—400°; при этом сурьма улетучивается.

Остаток от сульфатизации удобнее растворять сразу в большом объеме воды, особенно при анализе арсенинитовых руд, когда получаются труднорастворимые соли. Применяется также следующий прием: по остывании раствора жидкость сливают в колбу или чашку с холодной водой, если нужно нагревают до растворения солей и фильтруют через воронку Бюхнера. К остатку в чашке или колбе осторожно прибавляют холодной воды, осторожно размешивают осадок только с поверхности и сливают раствор в другую колбу, а оттуда на фильтр. К остатку снова приливают воду, нагревают до растворения солей, отфильтровывают и промывают горячей водой.

В основном промывание производится декантацией. Сильное разбавление раствора при отделении нерастворимого остатка необходимо во избежание разведения фильтра. Если осадок в конце промывания желтеет, что указывает на гидролиз неотмытых солей железа, то к промывной воде следует прибавить 2—3 мл H_2SO_4 . Если руда содержит свинец, осадок под конец промывают кипящим раствором ацетата аммония.

Руды с высоким содержанием кремнезема можно предварительно разложить плавиковой и серной кислотами. Разложение производится в свинцовых чашках. По разложении навески плавиковую кислоту удаляют нагреванием с серной кислотой. Остаток охлаждают, омывают стенки холодной водой и снова нагревают до выделения паров серной кислоты. Добавляют воду и отфильтровывают нерастворимый остаток (стр. 868). Для удаления свинца остаток обрабатывают кипящим 10—15% раствором CH_3COONH_4 .

Выделение золота. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый стаканчик или небольшую чашечку (диаметром 5—7 см). осторожно озоляют и прокалывают до полного сгорания серы (следует избегать чрезмерно сильного прокалывания!). Остаток по охлаждении растирают и прибавляют к нему раствор иода в иодистом калии (1 г J_2 , 2 г KJ и 25 мл воды). Раствор хорошо перемешивают и оставляют на ночь под стеклом. Золото переходит в раствор в виде моноиодида. Утром отфильтровывают раствор через небольшую воронку Бюхнера (или воронку с платиновым конусом) и промывают остаток холодной водой с 1—2 г KJ до обесцвечивания фильтра.

Прибавление иода в виде раствора в иодиде калия более удобно, чем рекомендуемое К. А. Неснадкевичем применение иода и иодида калия в твердом виде, так как растворение и промывание идут лучше. Необходимо после сульфатизации добиваться как можно более полного растворения железа, иначе оставшаяся в остатке после прокалывания окись железа будет реагировать с иодидом калия, выделяя иод, что затрудняет отмывание осадка. Нало стремиться к получению возможно меньших объемов иодного раствора, потому что большие объемы причиняют неудобства при дальнейшей обработке. По этой же причине целесообразно применять фильтрование при отсасывании, чтобы по возможности уменьшить количество промывных вод.

Отфильтрованный иодный раствор помещают в склянку или бутылку и прибавляют 5 г металлической ртути. Закрыв склянку пробкой, помещают ее в аппарат для взбалтывания или энергично встряхивают пробу вручную до обесцвечивания раствора (обычно требуется 1—2 часа). При работе вручную целесообразнее вести встряхивание со ртутью в узкогорлой колбе.

При встряхивании иногда получают растворы коллоидного характера устойчивого желтого цвета, что указывает на образование основных солей ртути. Иногда могут получиться мутнозеленые растворы вследствие образования иодистой ртути; это значит, что

момент окончания реакции был упущен. И то и другое явление наблюдается при больших объемах иодного раствора, поэтому следует избегать значительных фильтратов.

Раствор, находящийся над ртутью, сливают и несколько раз промывают ртуть водой. Так как обычно ртуть после встряхивания раствора мелко раздроблена и поверхность ее покрыта слоем иодида ртути, то в последнюю порцию промывной воды добавляют около 1 г КJ, в котором иодистая ртуть растворяется с образованием комплексной соли. После такой промывки ртуть быстро собирается в каплю. Если встряхивание производилось в колбе, то, для того чтобы собрать ртуть в одну каплю, достаточно подогреть раствор на водяной бане.

Полученную каплю ртути переносят в небольшую фарфоровую чашечку, еще раз промывают струей горячей воды, затем приливают 25 мл HNO_3 (1 : 4), не содержащей хлора, закрывают часовым стеклом и нагревают на не слишком горячей плитке до растворения ртути и всех примесей. При этом золото остается на дне в виде металлической губочки или песочка. После сливания кислоты и промывания водой золото собирают маленькой каплей ртути; чем меньше капля ртути, тем компактнее получится корольек золота. Промыв каплю ртути, содержащую золото, водой и осторожно удалив последние капли воды фильтровальной бумагой, переносят ртуть в маленький фарфоровый тигелек и отгоняют ее (под тягой!). Для удаления последних следов ртути остаток сильно прокалывают и взвешивают на микровесах. Если золота не слишком мало, можно извлечь корольек из тигля и взвесить его на пробирных весах или микровесах.

Для контроля чистоты корольков начинающим работникам рекомендуется просматривать их под бинокулярной лупой. Иногда при этом обнаруживаются капельки ртути и другие загрязнения.

При очень малом содержании золота лучше заканчивать определение колориметрическим методом. Описание методов приведено в руководстве Сендзла [28].

Определение серебра мокрым путем описано в разделе «Схемы полного анализа руд цветных металлов».

Реактивы

1. Азотная кислота, не содержащая хлора (уд. вес 1,40), разбавленная 4 объемами воды

2. Ртуть металлическая чистая, проверенная на отсутствие нелетучего остатка.

ЛИТЕРАТУРА

1 Бэгби Э. Б. Пробирное искусство. Перевод под ред. И. Н. Плаксина, ОНТИ, 1937

2 Книпович Ю. Н., Калмыкова Е. Н. Определение золота мокрым путем. Издательство ВНИМС, № 8. 1 (1948).

3 Мостович В. Я. Пробирное искусство. Цветметиздат, 1932

4 Ненадкевич К. А. Метод определения золота в сульфидных рудах. Труды Института геологических наук, вып. 53 (1940).

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД И РАССОЛОВ

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД

Природные воды являются растворами сложного состава с содержанием растворенных веществ от нескольких миллиграммов до сотен граммов в 1 л.

По содержанию растворенных веществ природные воды можно разделить на шесть групп:

- 1) ультрапресные — до 0,2 г/л,
- 2) пресные — 0,2 — 1 г/л,
- 3) слабосолоноватые — 1—3 г/л,
- 4) сильносолоноватые — 3—10 г/л,
- 5) соленые — 10—50 г/л,
- 6) рассолы — более 50 г/л.

В природных водах найдена большая часть из известных элементов. Содержащиеся в природных водах вещества находятся в виде ионов, недиссоциированных молекул, коллоидов и газов.

Формирование состава природных вод происходит в результате выщелачивания, испарения, конденсации, ионного обмена, поглощения и выделения газов, жизнедеятельности организмов и в результате других физико-химических процессов взаимодействия вод с породами, почвами и газами.

Растворяющая способность и подвижность воды делают ее важнейшим агентом в геохимических процессах перераспределения элементов в земной коре.

Химический анализ природных вод в практике геологических работ преследует следующие задачи:

- 1) изучение закономерностей формирования и распространения природных вод различного состава;
- 2) исследование природных вод как поискового критерия на месторождения полезных ископаемых — нефти, газа, солей, меди, свинца, молибдена и др.;
- 3) оценка природных вод как химического сырья для получения иода, брома, бора и ряда других веществ;
- 4) оценка состава и свойств природных вод для питьевого, технического, сельскохозяйственного, лечебного и других видов использования.

1. ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ВОДЫ

Тип анализа воды зависит от его целевого назначения и требуемой точности.

Общую характеристику состава и свойств воды дает анализ со следующими определениями: физические свойства (температура, запах, вкус, цвет, прозрачность, удельный вес), pH, CO_2 , $\text{CO}_2^{\text{атр}}$, H_2S , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{K}^+ + \text{Na}^+$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , кремневая кислота, окисляемость, сухой остаток.

Полную характеристику воды дает анализ, включающий помимо перечисленных показателей определения: H^+ , OH^- , HS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , HBO_2 , Mn^{2+} , Al^{3+} , O_2 .

При проведении специальных исследований необходимы определения растворенных газов, Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Br^- , J^- , F^- , HPO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и ионов некоторых других металлов.

Перечень определений в каждом отдельном случае ограничивается задачами исследования.

Особое и важное место в исследовании природных вод занимают полевые анализы, выполняемые непосредственно у водосточника или на базах геологических партий вскоре после отбора пробы воды.

Получить данные о количественном содержании в воде некоторых компонентов, относящихся к группе неустойчивых, можно только при условии определения их у водосточника. Этими компонентами являются растворенные газы (O_2 , CO_2 , H_2S), NO_2^- , NO_3^- , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ .¹ Помимо этого, у водосточника следует определять температуру, pH, вкус, цвет, запах и прозрачность воды.

Полевой анализ включает, однако, определения не только летучих и быстро изменяющихся компонентов, но и ионов, характеризующих другие важные свойства воды: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

Полевые анализы играют большую роль для корректирования полевых, геологических и гидрогеологических работ. В этом отношении они имеют несомненное преимущество перед лабораторными анализами, выполняемыми лишь после окончания полевых работ. Значение полевых анализов состоит еще и в том, что они позволяют из большого числа исследованных в поле водосточников отобрать для полного анализа и отправки в стационарные лаборатории только пробы, представляющие особый интерес.

¹ Определения NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , а также Fe^{2+} и Fe^{3+} в случае небольших содержаний последних можно сделать на базе полевых партий вскоре после отбора пробы.

II. ФОРМЫ ВЫРАЖЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД

Основной формой выражения результатов анализа воды является ионная форма; при этом содержание того или иного иона выражается в мг/л или г/л, а для минерализованных вод и рас-
солов — в г/кг или г/100 г.

Наряду с весовой формой выражения концентрации ионов пользуются миллиграмм-эквивалентной формой, как наиболее полно отражающей природу входящих в состав воды веществ, а следовательно и более полно характеризующей ее важнейшие свойства [2, 64]. Для пересчета весовой концентрации иона в миллиграмм-эквивалентную концентрацию делят число миллиграммов данного иона, содержащегося в 1 л воды, на его эквивалентный вес. При выражении результатов анализа следует иметь в виду, что сумма миллиграмм-эквивалентов катионов должна быть равна сумме миллиграмм-эквивалентов анионов, поскольку каждому эквиваленту катиона отвечает эквивалент аниона.

При сравнении анализов вод различной степени минерализации, для получения пропорциональных величин, количество миллиграмм-эквивалентов пересчитывают в проценты эквивалентов; иногда их обозначают буквой *r*.

Пересчет в проценты эквивалентов производят следующим образом. Суммы полученных при анализе миллиграмм-эквивалентов катионов и анионов принимают каждую в отдельности за 100% и далее вычисляют число процентов эквивалентов каждого иона.

В табл. 1 приведены результаты анализа пробы воды, где концентрации ионов выражены числом миллиграммов в литре, числом миллиграмм-эквивалентов в литре и числом процентов эквивалентов:

ТАБЛИЦА 1

Формы выражения результатов анализа

Определяемый ион	мг/л	мг-экв/л	Проценты эквивалентов (r)
Ca ²⁺	95,3	4,75	44,86
Mg ²⁺	42,4	3,48	32,86
K ⁺	15,5	0,40	3,78
Na ⁺	45,1	1,96	18,50
Сумма	198,3	10,59	100,0
SO ₄ ²⁻	18,9	0,39	3,68
Cl ⁻	3,2	0,09	0,84
HCO ₃ ⁻	617,0	10,11	95,48
Сумма	639,1	10,59	100,0

Из данных табл. 1 следует, что общее содержание катионов составляет 10,59 мг-экв/л, а содержание ионов кальция — 4,75 мг-экв/л. Отсюда число процентов эквивалентов ионов кальция вычисляют из пропорции

$$10,59 : 100 = 4,75 : r$$

откуда

$$r = \frac{4,75 \cdot 100}{10,59} = 44,86\%$$

Таким же образом вычисляют проценты эквивалентов и остальных ионов.

III. ОТБОР ПРОБ ВОДЫ ДЛЯ АНАЛИЗА

Отбор проб воды является ответственной операцией, от которой во многом зависит достоверность результатов анализа. Приемы взятия проб воды должны обеспечить возможно более полное сохранение ее первоначального состава и предохранить пробу от возможных загрязнений.

1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА ОТБОРА ПРОБ

Основным правилом при взятии пробы воды является чистота бутылки и пробки. Корковые пробки кипятят в дистиллированной воде, резиновые пробки — в 1% растворе Na_2CO_3 , затем промывают водой, 1% раствором HCl и ополаскивают несколько раз дистиллированной водой. Бутылки перед заполнением и пробки перед укупоркой ополаскивают отбираемой водой не менее трех раз. Перед окончательным заполнением бутылки желательно пропустить через нее несколько объемов отбираемой воды при помощи трубки, опущенной до дна бутылки.

Укупорка должна быть герметичная; лучше всего применять шлифованные стеклянные пробки, резиновые и бархатные корковые пробки. Резиновые пробки и менделеевскую замазку нельзя употреблять для проб, в которых предполагается определять Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} и другие металлы, так как из резиновых пробок может выщелачиваться заметное количество искомых металлов и при вскрытии бутылки трудно избежать загрязнения пробы замазкой. Хорошие сорта резиновых пробок могут быть использованы после обработки их в расплавленном парафине, куда они опускаются на 1 мин. При отборе проб оставляют в бутылках незаполненный объем в 10—15 мл, так как иначе пробки при повышении температуры могут быть выбиты.

Удобен следующий метод укупорки: бутылку наполняют водой доверху и закрывают резиновой пробкой 1 (рис. 1) с плотно вставленной короткой стеклянной трубкой 2, на которую насаживают

резиновую трубку 3 длиной 10—15 см. По заполнении бутылки водой высасывают ртом воздух, заполняющий трубку, и закрывают ее конец стеклянной палочкой 4; при этом обеспечивается свободное расширение воды за счет объема резиновой трубки.

Если вода должна долго храниться, ее консервируют добавлением 2 мл хлороформа на 1 л воды.

Пробы воды для обычного анализа отбирают в две бутылки емкостью по 1 л, для полевого анализа — в две бутылки емкостью по 0,5 л. Для полного анализа воды со специальными определениями свинца, молибдена, меди, цинка, брома, иода, фтора, бора, нафтеновых кислот и т. д. дополнительно отбирают пробу объемом 5—15 л в бутылки емкостью 1 л.

На каждую пробу составляют паспорт в двух экземплярах по форме № 1, утвержденной Министерством геологии [70]. Их заполняют графитовым карандашом во избежание расплывания чернил. Один паспорт наклеивается на бутылку, другой привязывается к ее горлышку.

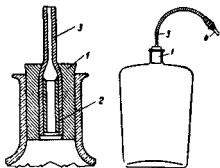


Рис. 1. Пробка с затвором для укупорки проб с водой и общий вид бутылки с пробой

Форма № 1

Министерство геологии и охраны недр

..... Геологическое управление.

Экспедиция, партия, отряд №

Паспорт на пробу воды

посылается на полный, сокращенный, полевой анализ (ненужное зачеркнуть).

1. Проба № 2. Название водопункта (скважина, родник, колодец и его №) 3 Дебит в л/сек м.
4. Общая глубина скважины, колодца м.
5. Глубина взятия пробы м 6. Глубина расположения фильтров от до м.
7. Глубина залегания водоносного горизонта м.
8. Краткая характеристика водоносных пород и их геологический индекс 9. Технические условия изоляции опробованного водоносного горизонта (цементаж, обсадные трубы и т. д.) 10. Условия взятия пробы (нужное подчеркнуть): а) взята из эксплуатируемой скважины или из родника, колодца с постоянным водоотбором. б) взята из неиспользуемой скважины или колодца без откачки, в процессе откачки (или после откачки, после прокачки) 11. Методика отбора пробы
12. Наблюдались ли выделения пузырьков газа 13. Температура воды на глубине взятия пробы 14. Дата отбора пробы 15. Фамилия отобравшего пробу

2. СПОСОБЫ ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ

Пробу воды из источников и открытых водоемов при небольшой глубине взятия (0,5—1 м) отбирают непосредственно в бутылку без всяких приспособлений. Необходимо следить за тем, чтобы в отбираемую пробу не попали механические примеси.

Перед взятием проб из эксплуатирующихся колодцев воду откачивают в течение 15 мин. Если колодцы не имеют насоса, то пробу берут без откачки воды из средней части водяного столба.

Отбор пробы с поверхности и глубин, не превосходящих 12—15 м, можно произвести при помощи псевдобатометра Верещагина [12, 41].

Псевдобатометр (рис. 2) представляет собой трехгорлую склянку. Все три горла плотно закрываются резиновыми пробками. Через пробку среднего горла пропущен в склянку термометр 1. В одно крайнее горло вставлена короткая стеклянная трубка 2, загнутая под прямым углом. На верхний конец этой трубки надет кусок каучуковой трубки с зажимом 3. Во второе крайнее горло вставлена стеклянная трубка 4, доходящая до дна склянки. Верх-

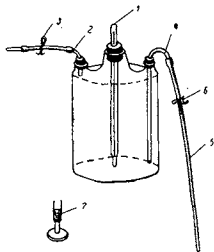


Рис. 2. Псевдобатометр

ний конец трубки 4 загнут книзу и на него надета длинная резиновая трубка 5 с зажимом 6. К концу резиновой трубки 5 прикреплен небольшой (100—150 г) груз 7. Трубка 5 размечена так, чтобы отметки соответствовали состоянию ее в растянутом виде при опускании с грузом в воду.

Пробу воды берут следующим образом: длинную резиновую трубку 5 погружают в водоем, снимают зажимы 3 и 6 и отсасывают специальным насосом воздух из склянки через короткую трубку 2. Если батометр находится не более чем на 0,5 м выше уровня воды, то его можно наполнять, высасывая воздух ртом. Вода через трубку 5 начинает заполнять склянку, и когда наберется нужное количество ее, — закрывают зажим. Первыми двумя порциями воды ополаскивают склянку, а затем ее наполняют.

Полученную пробу воды разливают по склянкам следующим образом: снимают длинную резиновую трубку 5 и к трубке 4 присоединяют при помощи куска резиновой трубки стеклянную трубку, более длинную, чем трубка 4. Через полученный сифон переливают воду в склянки, опуская конец сифона до дна этих склянок.

Вместо трехгорлой склянки можно пользоваться в качестве псевдобатометра одnogорлой склянкой, пропустив обе стеклянные трубки 2 и 4 (а если нужно, то и термометр) через одну резиновую пробку.

Чтобы получить пробу, пригодную для определения газов, нужно кроме псевдобатометра иметь еще небольшую склянку, закрытую пробкой с пропущенными через нее короткой стеклянной трубкой и трубкой, доходящей до дна склянки; длинную резиновую трубку 5, по которой поступает вода, следует присоединить к длинной трубке этой дополнительной склянки, а короткую трубку склянки соединить с длинной трубкой 4 псевдобатометра. Пока наполнится псевдобатометр, через маленькую склянку пройдет несколько объемов воды.

Для взятия пробы воды с небольших глубин можно воспользоваться простейшим приспособлением. Оно состоит из бутылки, закрытой пробкой с привязанным к ней шнуром. К бутылке прикрепляют груз и опускают ее на веревке или штанге в водоем. На заданной глубине пробку из бутылки выдергивают.

Перед взятием проб из самоизливающихся скважин, оборудованных трубопроводом с краном, необходимо спустить воду, находившуюся в трубопроводе.

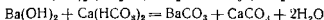
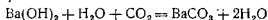
Перед взятием проб из несамонизливающихся и неэксплуатируемых скважин следует откачать воду примерно в два объема водяного столба скважины.

Для взятия проб из глубоких скважин предложено несколько типов специальных приборов, например пробоотборник для жидкости и газа конструкции Симонова (ВСЕГИИГЕО). Различные типы пробоотборников описаны В. И. Горояном [13].

3. ОТБОР СПЕЦИАЛЬНЫХ ПРОБ ВОДЫ

Проба для определения общего содержания двуокиси углерода и гидрокарбонат-иона

Во избежание потерь двуокись углерода и гидрокарбонат-ион переводят на месте взятия пробы воды в нерастворимый карбонат бария, что достигается прибавлением к воде насыщенного раствора гидроокиси бария



Пробы воды для определения общего содержания двуокиси углерода и гидрокарбонат-иона берут в колбы емкостью 300—500 мл, с метками на 150 мл, с хорошо пригнанными резиновыми пробками (колбы должны подходить к прибору для определения общего количества CO и HCO₃). С помощью резиновой груши в течение 2—3 мин. продувают через колбы воздух, предварительно очищен-

ный от углекислого газа при помощи натронной извести. Затем в каждую колбу быстро приливают по 50 мл насыщенного раствора гидроокиси бария, содержащего 5 г BaCl_2 , после чего их плотно закупоривают.

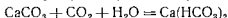
Прибавляемый в колбы раствор должен быть прозрачным; если же он помутнел, то необходимо зарядку колб раствором повторить. Колбы с раствором, плотно закрытые резиновыми пробками, взвешивают на технических весах с точностью 0,2 г и в таком виде отправляют на место взятия пробы.

На месте набирают воду в колбы немного ниже метки в 150 мл (соблюдая правила отбора пробы воды на анализ растворенных газов), быстро вливают ее в колбы с гидроокисью бария и плотно закрывают колбы пробками. Анализ осадка производят в стационарной лаборатории.

На одно определение следует брать две пробы. Для раздельного определения двуокиси углерода и гидрокарбонат-иона необходимо, в случае если не отобрана проба на общий анализ, взять отдельную пробу без добавления раствора гидроокиси бария.

Проба для определения агрессивной двуокиси углерода

Агрессивная двуокись углерода способна растворять карбонат кальция. При прибавлении карбоната кальция к воде, содержащей агрессивную двуокись углерода, происходит увеличение щелочности



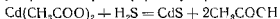
Пробу воды для направления в лабораторию отбирают в чистую и сухую бутылку емкостью 0,25 л с хорошо подобранной резиновой пробкой. В бутылку всыпают 2—3 г химически чистого CaCO_3 .¹ Одновременно отбирают пробу воды, без добавки карбоната кальция, для определения иона HCO_3^- .

Проба для определения SO_4^{2-} и $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$ в сероводородных водах

Вместе со свободным сероводородом в сероводородных водах содержится гидросульфид-ион HS^- и сульфат-ион SO_4^{2-} .

Так как сероводород и гидросульфид-ион окисляются до сульфат-иона, то для их количественного определения необходимо брать специальную пробу.

Принцип способа забора пробы основан на связывании сероводорода и сульфидной серы в форме сульфида кадмия



Сульфат-ион при этом остается в растворе. Содержание суммы $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$ может быть определено в лаборатории разложением сульфида кадмия.

¹ Приготовление карбоната кальция по Еременко — см. «Препаративная работа», стр. 67.

Для отбора пробы взвешивают пустые склянки емкостью 500—800 мл, наливают в каждую по 100 мл раствора $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и снова взвешивают. Затем склянки закрывают резиновыми пробками и отправляют на место взятия пробы.

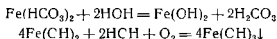
Соблюдая правила отбора проб воды на растворенные газы, в каждую склянку с ацетатом кадмия набирают по 250—500 мл испытываемой воды.

Приготовление раствора ацетата кадмия

Растворяют 35 г безводного $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в небольшом количестве воды, прибавляют 40 мл ледяной CH_3COOH и доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой.

Проба для определения железа

В природных водах соли закисного железа легко окисляются кислородом воздуха и выпадают в осадок в виде гидрата окиси



Для определения железа необходимо взять на месте специальную пробу, в которой железо будет стабилизировано.

Для пресных вод стабилизация ионов железа осуществляется прибавлением 3—5 мл ацетатного буферного раствора (с $\text{pH} \sim 4$) на каждые 100 мл воды, что позволяет в дальнейшем определить различные формы железа, содержащегося в исследуемой воде [73].

Для стабилизации железа в кислых купоросных водах к 1 л анализируемой воды прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) и 1—1,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Пробы воды должны быть прозрачны; если вода непрозрачна, ее необходимо отфильтровать и только после этого прибавлять реактив для стабилизации железа.

Приготовление ацетатного буферного раствора

Ацетатный буферный раствор получают смешиванием равных объемов 1 н. CH_3COONa и 5,5 н раствора CH_3COOH .

1 н раствор ацетата натрия в мерную колбу емкостью 500 мл вносят 68 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают.

5,5 н. уксусная кислота: в мерную колбу емкостью 500 мл вносят 166,7 г ледяной CH_3COOH и доводят дистиллированной водой до метки.

Проба для определения растворенного кислорода

Проба воды для определения кислорода берется в объеме 150—300 мл в калиброванные склянки с притертыми пробками. Калибрование склянок производится путем взвешивания пустой склянки и склянки с дистиллированной водой. Склянку наполняют

водой так, чтобы вода перелилась через край. Сразу же после этого в отобранную пробу воды прибавляют пипеткой, погружая конец ее до дна склянки, 1 мл раствора $MnCl_2$ и 1 мл раствора $NaOH$ с KJ . К пробам жестких вод (свыше 7 мг-экв ионов кальция и магния в 1 л) прибавляют 3 мл раствора $MnCl_2$ и 3 мл раствора $NaOH$ с KJ . Затем быстро закрывают склянку пробкой, строго следя за тем, чтобы в ней не осталось ни одного пузырька воздуха. Содержимое склянки тщательно перемешивают несколько раз. В таком виде склянку оставляют на время, пока жидкость над осадком не станет прозрачной (не следует держать больше суток).

Одновременно с отбором пробы воды измеряют ее температуру.

Реактивы

1. Хлорид марганца. Растворяют 80 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в 100 мл воды.
2. Раствор едкого натра с иодидом калия. В 100 мл воды растворяют 40 г $NaOH$ и прибавляют 20 г KJ . Этот раствор, подкисленный серной кислотой, не должен давать с крахмалом синей окраски.

IV. ПОЛЕВЫЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ЛАБОРАТОРИИ

Для выполнения полевого анализа воды сконструировано несколько типов полевых гидрохимических лабораторий, различающихся между собой по назначению и объему выполняемого анализа [48, 66].

При пользовании полевыми лабораториями учитывают скорость изменения физических свойств и химического состава воды и соблюдают следующую последовательность определений:

- 1) температура, pH, запах, прозрачность, цвет;
- 2) двуокись углерода, сероводород, кислород;
- 3) железо закисное и окисное, нитрит-, аммоний- и нитрат-ионы;
- 4) карбонат- и гидрокарбонат-ионы, жесткость, ионы кальция, магния, сульфата и хлора.

В полевых гидрохимических лабораториях для определения pH, NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др. широко используются колориметрические методы, при этом вместо стандартных растворов применяются стандартные окрашенные шкалы-светофильтры на прозрачной пленке (рис. 3).

Сравнение окраски испытуемого раствора и стандартной шкалы производят в компараторе (рис. 4) следующим образом. В две калиброванные пробирки наливают по 5 мл исследуемой воды. В одну пробирку прибавляют необходимые реактивы, а вторая служит компенсатором. Пробирки помещают в компаратор и через известный промежуток времени сзади или снизу компаратора прикладывают стандартную окрашенную шкалу таким образом, чтобы ее окрашенная сторона приходилась против или снизу гнезда с пробиркой компенсатором. Шкалу передвигают до тех пор, пока цвет раствора не совпадет с одним из ее эталонов. На каждом эталоне

обозначены цифры, соответствующие количеству определяемых ионов в миллиграммах на 1 л воды, а в случае определения концентрации водородных ионов — значению pH.

Если пробирку рассматривают не сверху, а сбоку, результат определения, обозначенный на соответствующем эталоне, утраивают



Рис. 3. Стандартная окрасочная шкала на пленке для определения pH

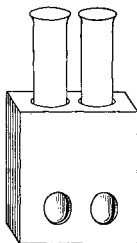


Рис. 4. Компаратор для колориметрических определений

(за исключением закисного железа и pH). Когда интенсивность окраски раствора находится между двумя соседними эталонами, берут среднее значение.

1. ПОЛЕВАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ВОДЫ В ПЕШИХ МАРШРУТАХ СИСТЕМЫ РЕЗНИКОВА И СОКОЛОВА

Лаборатория [59] предназначена для определения физических свойств и химического состава воды при проведении реконгноспро- зочных гидрогеологических работ. Она удобна для использования в пеших маршрутах. размер $10 \times 18 \times 20$ см, вес 1—1,5 кг. Лабо- ратория (рис. 5) имеет две откидные крышки и небольшой съем- ный ящик для оборудования. В верхней откидной крышке хранится компаратор для колориметрических определений, полевой мутномер и пробирки для турбидиметрических определений.

Оборудование полевой лаборатории позволяет в течение 30—40 мин. с помощью пробирочно-капельных, турбидиметрических

и колориметрических методов выполнять ориентировочный анализ воды, состоящий из определений pH , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , общей и карбонатной жесткости,

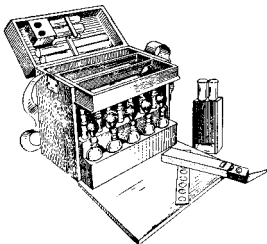


Рис. 5. Полевая лаборатория для анализа воды в пеших маршрутах

диоксида углерода, сероводорода и кислорода. Наряду с химическим анализом определяются физические свойства воды.

2. ПОЛЕВАЯ ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ТИПА 1950 г.

Лаборатория [44] предназначена для определения физических свойств и химического состава природных вод в полевых условиях при гидрогеологических, гидротехнических, геохимических и других работах.

Лаборатория состоит из двух деревянных футляров: основного — размером $44 \times 15 \times 30$ см (рис. 6) и запасного — размером $30 \times 20 \times 32$ см, содержащих набор реактивов и лабораторную аппаратуру. Вес основного футляра с реактивами около 10 кг, запасного — 25 кг.

Реактивы, находящиеся в основном футляре, позволяют выполнить 40—50 анализов. Количество реактивов, содержащихся в запасном футляре, рассчитано на 140—150 анализов.

С помощью этой лаборатории можно достаточно точно выполнять анализы, позволяющие классифицировать природные воды, изучать динамику их солевого состава и дать им техническую, хозяйственно-бытовую и санитарную оценку.

ТАБЛИЦА 2

Перечень определений, выполняемых с помощью лаборатории
типа 1950 г.

Определение	Метод определения
Концентрация водородных ионов (рН)	Колориметрический с универсальным индикатором Алямонского
Свободная двуокись углерода ($\text{CO}_{2\text{св}}$)	Объемный, титрованием 100 мл воды 0,1 н. раствором NaOH
Агрессивная двуокись углерода ($\text{CO}_{2\text{агр}}$)	Объемный, определением щелочности до и после взаимодействия воды с карбонатом кальция
Сероводород (H_2S)	Качественный
Железо закисное (Fe^{2+})	Колориметрический, с таблеткой или порошком красной кровяной соли
Железо окисное (Fe^{3+})	Колориметрический, с 10% раствором KCNS
Сумма закисного и окисного железа. ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$)	Колориметрический, с 10% раствором KCNS
Аммоний-ион (NH_4^+)	Колориметрический, с реактивом Несслера
Нитрит-ион (NO_2^-)	Колориметрический, с сухим реактивом Грисса
Нитрат-ион (NO_3^-)	Подмикрориметрический, основанный на восстановлении NO_3^- до NH_4^+
Карбонат-ион (CO_3^{2-})	Объемный, титрованием 50 мл воды 0,1 н. раствором HCl с фенолфталеином
Гидрокарбонат-ион (HCO_3^-)	Объемный, титрованием 50 мл воды 0,1 н. раствором HCl с метиловым оранжевым
Кальций-ион (Ca^{2+})	Турбидиметрический
Магний-ион (Mg^{2+})	Объемный, пальмитатный и путем расчета
Общая жесткость	Объемный, пальмитатный
Карбонатная жесткость	Путем расчета
Сульфат-ион (SO_4^{2-})	Турбидиметрический и объемный, пальмитатный
Хлор-ион (Cl^-)	Объемный, аргентометрический, с индикатором хроматом калия
Натрий-ион (Na^+)	Путем расчета
Сумма минеральных веществ	Путем расчета

Помимо определения физических свойств воды лаборатория позволяет выполнить химический анализ, состоящий из определений, перечень которых дан в табл. 2.

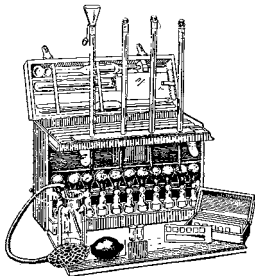


Рис. 6. Полевая гидрохимическая лаборатория типа 1950 г.

3. ПОЛЕВАЯ ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ТИПА 1954 г.

Лаборатория типа 1954 г. [46] дает возможность определять общую жесткость, ионы магния, кальция и сульфат-ион комплексометрическими методами.

Помимо этого лаборатория позволяет определять pH, свободную и агрессивную двуокись углерода, железо закисное и окисное, ионы NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , Na^+ и сумму минеральных веществ.

Количество реактивов в лаборатории рассчитано на выполнение 200 анализов.

4. ПОЛЕВАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕУСТОЯЧИВЫХ КОМПОНЕНТОВ

Лаборатория [47] предназначена для количественного определения в природных водах растворенных газов и pH.

Размер лаборатории — $32 \times 24 \times 15$ см; вес — порядка 8 кг. Пользуясь лабораторией, можно выполнять анализ непосредственно у водисточника, что особенно важно для точного определения растворенных газов при режимных исследованиях.

Перечень определений, выполняемых с помощью лаборатории, и методы анализа приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Перечень определений и методы анализа

Определение	Метод анализа
pH	Колориметрический, с несколькими индикаторами, в пределах значений $pH = 4 - 9$, со шкалой стандартных растворов в запаянных пробирках. Точность определения 0,1 pH
Двуокись углерода	Объемный, титрованием 0,1 н. раствором Na_2CO_3
Сероводород	Объемный, иодометрический
Кислород	Объемный, иодометрический

6. ПОЛЕВАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЯНЫХ ВОД

Лаборатория [52] предназначена для количественного определения ионов брома, иода, борной и нафтенновых кислот.

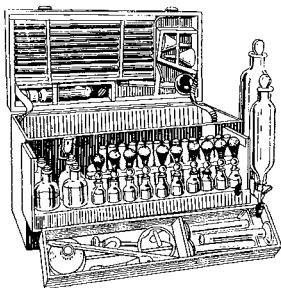


Рис. 7. Полевая лаборатория для определения специфических компонентов нефтяных вод

Перечень определений, выполняемых с помощью лаборатории, и методы анализа приведены в табл. 4.

Перечень определений и методы анализа

ТАБЛИЦА 4

Определение	Метод анализа
Бром	Колориметрический с флуоресценцией
Иод	Колориметрический
Борная кислота	Колориметрический с кармином
Нафтеновые кислоты	Турбидиметрический

Лаборатория состоит из двух деревянных футляров: основного (рис. 7) размером $23 \times 48 \times 30$ см и запасного размером $10 \times 20 \times 33$ см.

В откидной крышке основного футляра хранятся в гнездах необходимые для работы пипетки, маленькие воронки, прибор для определения брома, стаканчики, воронки и штатив для пробирок. Внутри футляра вкладываются четыре ящика, вынимающиеся из него во время работы. В каждом из них хранятся необходимые реактивы и аппаратура, закрепленная таким образом, чтобы предохранить ее от поломок во время перевозки.

Вес основного футляра с аппаратурой и реактивами — 8 кг, запасного — 15 кг. Находящиеся в лаборатории реактивы позволяют выполнить 400 анализов.

6. ЛАБОРАТОРИЯ ДЛЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКОВ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

типа ВСЕГИНГЕО — ВСЕГЕИ, 1955 г.

Лаборатория предназначена для определения отдельных компонентов минерализации природных вод, являющихся гидрохимическими признаками рудных месторождений. Она состоит из трех отдельных лабораторий, взаимно дополняющих друг друга по определяемым компонентам минерализации; в то же время каждая из них может быть использована самостоятельно.

Первая лаборатория — походная, для гидрохимических поисков рудных месторождений (типа ВСЕГЕИ, 1955 г., конструкции А. А. Резникова и И. Ю. Соколова [60]).

Лаборатория предназначена для определения непосредственно у водонесточника следующих компонентов: общей щелочности, хлор-иона, сульфат-иона (до 75 мг/л), суммы цинка, свинца и меди дити-зоновым методом, молибдена в виде роданидного комплекса.

Вес лаборатории 1,5 кг, запасного ящика — 7 кг.

Вторая лаборатория — полевая, для гидрохимических поисков рудных месторождений (типа ВСЕГИНГЕО, 1956 г., конструкции Ю. Л. Медведова [34]) и предназначена для анализа воды на базе геологической партии. С ее помощью можно выполнить следующий комплекс определений: сульфат-ион (любые количества), медь

с диэтилдитиокарбаматом натрия, цинк дитизоновым методом, молибден в виде роданидного комплекса, свинец нефелометрическим методом в виде сульфида.

Кроме того, при помощи полевой лаборатории можно выделить свинец и цинк для их дальнейшего полярографического определения, получать сухие остатки для дальнейшего спектрального анализа и деминерализованную воду.

Лаборатория состоит из 4 ящиков общим весом около 73 кг.

Третья лаборатория — полевая гидрохимическая (конструкции А. А. Резникова, типа 1950 или 1954 г.) для производства общих химических анализов природных вод.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температуру природных вод определяют термометром с делениями на $0,1^{\circ}$; для точных работ — с делениями на $0,05^{\circ}$. Для определения температуры воды колодезев и источников применяют родниковые термометры со стаканчиком — так называемые ленивые термометры. Резервуар с ртутью у этих термометров имеет двойные стеклянные стенки или окружён веществами, плохо проводящими тепло: ватой, шерстью, бумагой и т. д. Иногда для измерения температуры воды в буровых скважинах употребляют максимальные термометры. Пользоваться ими можно только в тех случаях, когда температура воды выше температуры воздуха на поверхности. Помимо ртутных термометров используют также электрические термометры и термоэлементы [74].

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЗРАЧНОСТИ

Ориентировочное определение прозрачности производят в пробирке, в которую налито 10 мл испытуемой воды.

Воду в зависимости от степени прозрачности условно обозначают так: 1) прозрачная, 2) слабоопалесцирующая, 3) опалесцирующая, 4) слегка мутная, 5) мутная, 6) очень мутная.

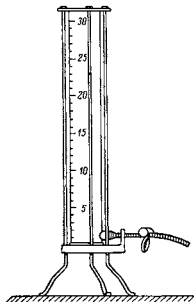


Рис. 8. Прибор для определения прозрачности

Количественное определение прозрачности производят в приборе, представляющем градуированный цилиндр со съёмным плоским шлифованным дном (рис. 8). Менее точно определение прозрачности может быть произведено в цилиндре Генера.

Испытуемую воду перед определением хорошо взбалтывают и наливают в цилиндр. Затем ставят цилиндр неподвижно над шрифтом для определения прозрачности так, чтобы шрифт находился в 4 см от дна. Добавляя или отливая воду из цилиндра, находят предельную высоту столба воды, при которой возможно прочесть шрифт. Определение производят в хорошо освещённом помещении не на прямом свете, в расстоянии 1 м от окна.

Прозрачность воды выражают в сантиметрах высоты столба с точностью до 0,5 см.

Образец шрифта для определения прозрачности

«Настоящий стандарт устанавливает методы определения общих физических свойств хозяйственно-питьевой воды: запаха, вкуса и привкуса, температуры, прозрачности, мутности, взвешенных веществ и цветности.

5 4 1 7 8 3 0 9»

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Для определения взвешенных веществ хорошо взбалтывают 0,5—1 л воды и фильтруют ее через взвешенный тигель с пористым дном. Тигель с осадком высушивают при температуре 105° до постоянного веса. Разница в весе дает вес взвешенных веществ во взятом для определения объеме воды.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСАДКА И ИЗМЕНЕНИЯ ВОДЫ ПРИ СТОЯНИИ

При стоянии пробы воды может образоваться осадок. Осадок по количеству может быть незначительный, заметный, большой. По качеству различают осадок кристаллический хлопьевидный, илстый, песчаный и т. д. и указывают его цвет: бурый, желтый, черный и т. д.

Отмечают изменение воды при стоянии: выпадение осадка, образование кристаллов на внутренней поверхности бутылок, образование мути, осветление и т. п.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ

Определение цветности производят в прозрачной воде. Если вода непрозрачна, ее фильтруют. Пробирку наполняют исследуемой водой почти до верха, ставят на белую бумагу и, наблюдая сверху вниз, оценивают воду по цветности следующим образом: бесцветная, зеленоватая, желтая, бурая и т. п.

Количественное определение цветности воды производят путем сравнения (при просмотре на белом фоне) испытуемой воды, налитой в цилиндр из бесцветного стекла емкостью 100 мл и высотой 20 см, со стандартным платино-кобальтовым раствором, налитым в точно такой же по форме и размерам цилиндр.

Приготовление стандартного раствора

Растворяют 1,245 г $K_2Cr_2O_7$ и 1,01 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 100 мл конц. HCl и доводят воду до 1 л. Раствор следует хранить в темноте, он может быть использован в течение 1 года.

В табл. 5 указаны градусы цветности, отвечающие различной концентрации стандартного раствора. В первой графе указано число миллилитров стандартного раствора, которое, будучи разбавлено водой до 100 мл, отвечает проставленному во второй графе числу градусов цветности. Приготовленная шкала может служить при хранении ее в темноте 2—3 месяца.

ТАБЛИЦА 5

Градусы цветности, отвечающие различной концентрации стандартного раствора

Объем стандартного раствора, мл	Градусы цветности	Объем стандартного раствора, мл	Градусы цветности	Объем стандартного раствора, мл	Градусы цветности
1	5	6	30	12	60
2	10	7	35	14	70
3	15	8	40	16	80
4	20	9	45		
5	25	10	50		

Для полевой работы следует иметь набор окрашенных стекол, отвечающих указанным растворам.

При отсутствии хлороплатината калия шкалу, имитирующую цветность, готовят из более доступного бихромата калия, для чего готовят два раствора

1) раствор № 1 — 0,0875 г $K_2Cr_2O_7$ и 2,000 г $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 1 л дистиллированной воды, подкисленной 1 мл конц. H_2SO_4 ;

2) раствор № 2 — к 1 л воды прибавляют 1 мл конц. H_2SO_4 .

Смешиванием растворов № 1 и № 2 в соотношениях, приведенных в табл. 6, получают шкалу цветности. Шкалу следует хранить в темноте. Через 2—3 месяца ее необходимо возобновлять.

ТАБЛИЦА 6

Градусы цветности при смешивании растворов в различных соотношениях

Раствор № 1, мл . . .	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16
Раствор № 2, мл . . .	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86	84
Градусы цветности . . .	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАПАХА

Запах воды определяют при нагревании ее до температуры 50—60°.

Для определения запаха в полевых условиях наполняют исследуемой водой примерно $\frac{3}{4}$ пробирки, нагревают ее и закрывают корковой пробкой. После кратковременного взбалтывания открывают пробку и сразу нюхают. Характер запаха выражают описательно: без запаха, сероводородный, болотный, гнилостный, плесневый и т. п. Интенсивность запаха оценивают по шкале, приведенной в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Шкала запаха воды

1-ая	Интенсивность запаха	Описательное определение
0	Никакого	Отсутствие ощутимого запаха
1	Очень слабый	Запах, обычно не замечаемый, но обнаруживаемый привычным наблюдателем
2	Слабый	Запах, обнаруживаемый потребителем, если обратить на это его внимание
3	Заметный	Запах легко обнаруживаемый и могущий вызвать неодобрительную оценку воды
4	Отчетливый	Запах, обращающий внимание и могущий заставить воздержаться от питья
5	Очень сильный	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВКУСА

Вкус определяют у сырой воды при условии отсутствия подозрений на загрязненность ее токсическими веществами.

Для определения вкуса воду подогревают примерно до 30°, набирают в рот приблизительно 15 мл и держат во рту несколько секунд; проглатывать воду не следует.

Различают четыре вида вкуса: соленый, горький, сладкий и кислый. Остальные виды вкусовых ощущений называют привкусами. Качественная характеристика привкуса определяется по соответствующим признакам: хлорный, рыбный, металлический и др.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Ориентировочное определение удельного веса производят ареометром. Точное определение производят пикнометром.

Удельный вес определяют при точно измеренной температуре, приближающейся к температуре воздуха лаборатории (15—20°).

Результаты определения выражают в виде $d_{t^{\circ}}^{18^{\circ}}$ и $d_{t^{\circ}}^{4^{\circ}}$, т. е. отношения веса исследуемой воды при t° к весу равного объема дистиллированной воды при той же температуре или температуре 4°C .

Определение ареометром

Определение удельного веса ареометром производят в соленых водах. Воду вливают в чистый, сполоснутый этой же водой цилиндр и осторожно опускают в него ареометр. Необходимо следить за тем, чтобы ареометр не касался стенок сосуда. Отмечают показания на шкале ареометра в точке, соприкасающейся с поверхностью воды в цилиндре. Одновременно измеряют температуру воды.

Определение пикнометром

Пикнометр, хорошо вымытый дистиллированной водой, а затем сполоснутый спиртом, высушивают в термостате, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на точных аналитических весах. Затем пикнометр наполняют дистиллированной водой несколько выше метки и выдерживают 20—25 мин. в стакане с водой, температура которой должна быть постоянной.

Образовавшиеся на стенках пикнометра пузырьки воздуха удаляют осторожным встряхиванием, после чего, не вынимая пикнометра из стакана с водой, доводят воду в пикнометре до метки, отбирая избыток ее жгутиками из фильтровальной бумаги. Пикнометр вынимают из стакана, закрывают пробкой, тщательно обтирают снаружи фильтровальной бумагой, помещают в футляр весов и через 20 мин. взвешивают. Этот же пикнометр после удаления из него дистиллированной воды споласкивают несколько раз испытуемой водой и наполняют ею при той же температуре, при которой его наполняли дистиллированной водой. Затем выполняют все описанные выше операции для установления веса испытуемой воды.

Расчет удельного веса испытуемой воды, измеренного при 18° , производят по формуле

$$d_{18^{\circ}}^{18^{\circ}} = \frac{(a - c)}{(b - c)}$$

где a — вес пикнометра с испытуемой водой при 18° , г;

c — вес пустого пикнометра, г;

b — вес пикнометра с дистиллированной водой при 18° , г.

Приведение удельного веса воды, измеренного при 18° , к весу воды при температуре 4° выполняют по формуле

$$d_{18^{\circ}}^{4^{\circ}} = \frac{(a - c) 0,998621}{(b - c)}$$

где 0,998621 — вес 1 мл дистиллированной воды при 18° , г.

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ (рН) [1, 9, 25, 28, 30, 33, 39, 51]

1. ЗНАЧЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ рН В ВОДАХ

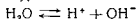
Величина рН является мерой активной кислотности воды, создавшейся в ней в результате взаимодействия растворенных электролитов и газов.

Определение величины рН в практике исследования природных вод имеет большое значение. Эта величина позволяет судить о формах нахождения в природных водах слабых кислот: угольной, кремневой, сероводородной, фосфорной, а также позволяет получить представление о насыщенности воды слабыми основаниями и дает возможность контролировать некоторые аналитические определения.

В табл. 8—10 приводятся примеры, характеризующие значение величины концентрации водородных ионов в природных водах [39].

2. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О рН РАСТВОРОВ

Вода диссоциирует по уравнению



На основании закона действия масс состояние равновесия реакции диссоциации воды может быть выражено уравнением

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K$$

где K — константа диссоциации воды, зависящая от температуры;

$[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода;

$[\text{OH}^-]$ — концентрация ионов гидроксидов;

$[\text{H}_2\text{O}]$ — концентрация недиссоциированных молекул воды.

Так как степень диссоциации воды чрезвычайно мала, то концентрацию недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ можно практически считать постоянной. Тогда

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = K_w$$

Произведение концентрации водородных и гидроксильных ионов в воде — ионное произведение воды K_w — всегда постоянно и зависит только от температуры. Ионное произведение воды при 22° равно 10^{-14} .

Под концентрацией водородных и гидроксильных ионов разумеется содержание грамм-ионов H^+ или OH^- в 1 л раствора. Если реакция водного раствора нейтральна, то концентрация водородных и гидроксильных ионов одинакова и равна 10^{-7} г-ион/л.

Для растворов, имеющих кислую реакцию, концентрация водородных ионов $[\text{H}^+]$ больше 10^{-7} г-ион/л, а концентрация гидроксильных ионов $[\text{OH}^-]$ соответственно меньше.

ТАБЛИЦА 8

Максимально возможные количества ионов трехвалентного железа при различных рН раствора

рН	2	3	4	5
Fe^{3+} , мг/л	6940	6,94	0,007	0,000007

ТАБЛИЦА 9

Максимально возможные количества ионов Al^{3+} и AlO_2^- при различных рН раствора

рН	3,5	4	4,5	5	6	7	8	9	10	11	12
Al^{3+} , мг/л	4374	138	4,4	0,14	0,0001	—	—	—	—	—	—
AlO_2^- , мг/л	—	—	—	0,0002	0,002	0,024	0,236	2,36	23,6	236	2360

ТАБЛИЦА 10

Соотношения между формами некоторых слабых кислот в природных водах при различных значениях рН

рН	5	6	7	8	8,5	9	10	11
----	---	---	---	---	-----	---	----	----

% отдельных форм от общего количества

Кремневая кислота:									
H_2SiO_3	100,0	100,0	99,98	99,79	—	97,90	82,23	30,68	
HSiO_3^-	—	—	0,02	0,21	—	2,10	17,6	65,97	
SiO_3^{2-}	—	—	—	—	—	—	0,09	3,35	
Фосфорная кислота:									
H_3PO_4	0,10	0,01	—	—	—	—	—	—	
H_2PO_4^-	97,99	83,68	33,90	4,88	1,60	0,51	0,05	—	
HPO_4^{2-}	1,91	16,32	66,10	95,12	98,39	99,49	99,59	96,53	
PO_4^{3-}	—	—	—	—	0,01	0,04	0,36	3,47	
Сероводородная кислота									
H_2S	99,41	94,61	63,69	14,93	—	1,72	0,18	0,02	
HS^-	0,59	5,39	36,31	85,07	—	98,28	99,82	99,97	
S^{2-}	—	—	—	—	—	—	—	0,01	
Угольная кислота:									
CO_2	96,62	74,08	22,22	2,76	0,88	0,27	0,02	—	
HCO_3^-	3,38	25,92	77,74	96,72	97,40	94,62	64,94	15,46	
CO_3^{2-}	—	—	0,04	0,52	1,66	5,11	35,04	84,54	

ТАБЛИЦА II

Значение рН раствора в зависимости от концентрации ионов H^+

Концентрация ионов H^+ , г-ион/л	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
рН	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Реакция	Кислая			Слабокислая			Нейтральная	Слабощелочная			Щелочная			

Для растворов, имеющих щелочную реакцию, наоборот, концентрация гидроксильных ионов больше 10^{-7} г-ион/л, а концентрация водородных ионов соответственно меньше.

Таким образом, по величине концентрации одного из ионов можно судить о реакции раствора.

Для удобства принято характеризовать реакции растворов концентрацией водородного иона, выражая ее через показатель степени, взятый с обратным знаком, и обозначая ее символом рН. Следовательно,

$$pH = -\lg [H^+]$$

(табл. II).

Переход от рН к концентрации ионов H^+ и наоборот осуществляется решением приведенного выше логарифмического уравнения.

Пример пересчета со значения $[H^+]$ на рН

$$[H^+] = 10^{-2};$$

$$pH = -\lg (10^{-2}) = 2 \lg 10 = 2;$$

$$[H^+] = 0,85 \cdot 10^{-7};$$

$$pH = -\lg (0,85 \cdot 10^{-7}) = -\lg (8,5 \cdot 10^{-8}) = 8 - \lg 8,5 = 7,07.$$

Примеры пересчета рН на величину $[H^+]$

Пусть $pH = 6,7$; следовательно

$$[H^+] = 10^{-6,7} = 10^{-7} \cdot 10^{+0,3};$$

$$10^{+0,3} = x; \lg x = 0,3;$$

$x = 2$, следовательно

$$[H^+] = 2 \cdot 10^{-7}.$$

Пусть $pH = 7,07$; тогда

$$[H^+] = 10^{-7,07} = 10^{-8} \cdot 10^{+0,93};$$

$$10^{+0,93} = x; \lg x = 0,93;$$

$x = 8,5$ и, следовательно,

$$[H^+] = 8,5 \cdot 10^{-8}$$

Определение рН в природных водах производится колориметрическим и электрометрическим методами. Электрометрический метод более точен и позволяет выполнить определение с точностью 0,02—0,05 рН.

В гидрохимической практике широко используются колориметрические методы; точность определения с помощью этих методов — 0,05—0,1 рН.

В экспедиционных условиях удобно пользоваться индикатором Алямовского и стандартной окрашенной шкалой на пленке. Точность определения — 0,1—0,2 рН.

3. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ рН

Колориметрический метод основан на свойстве индикаторов менять свою окраску в зависимости от концентрации водородных ионов, причем для каждого индикатора существуют вполне определенные границы, при которых изменяется его окраска.

Определение рН производится путем сравнения окраски испытуемого раствора и ряда растворов со строго определенной концентрацией водородных ионов (буферные растворы) при одном и том же содержании индикатора.

В табл. 12 приведены индикаторы, позволяющие выполнить определение рН в пределах 1,2—9,8. Для определения рН в природных водах практически используются главным образом четыре индикатора: метиловый красный, бромтимоловый синий, феноловый красный, тимоловый синий. Растворы с определенной концентрацией водородных ионов готовятся тщательным образом и их рН измеряется электрометрическим методом.

ТАБЛИЦА 12

Индикаторы для колориметрического определения рН

Сокращенное название	Химическое название	Область перехода рН	Изменение окраски	Концентрация ионов водородных, %
1. Тимоловый синий	Тимолсульфоталейн	1,2—2,8	Красный — желтый	0,01
2. Бромфеноловый синий	Тетрабромфенолсульфоталейн	3,0—4,6	Желтый — синий	0,01
3. Метиловый красный	Ортокарбоксибензолдизодиметиланилин	4,4—6,0	Красный — желтый	0,02
4. Бромкрезоловый пурпуровый	Дибромортокрезолсульфоталейн	5,2—6,8	Желтый — пурпурный	0,01
5. Бромтимоловый синий	Дибромтимолсульфоталейн	6,0—7,6	Желтый — синий	0,01
6. Феноловый красный	Фенолсульфоталейн	6,8—8,4	Желтый — красный	0,02
7. Крезоловый красный	Ортокрезолсульфоталейн	7,2—8,8	Желтый — красный	0,02
8. Тимоловый синий	Тимолсульфоталейн	8,0—9,6	Желтый — синий	0,04
9. Крезолфталейн	Ортокрезолфталейн	8,2—9,8	Бесцветный — красный	0,02

Растворы индикаторов

Растворы индикаторов готовят растиранием на часовом стекле стеклянным пестиком 0,1 г сухого индикатора со следующими объемами 0,05 н. раствора NaOH.

Индикатор	NaOH мл	Индикатор	NaOH мл
Тимоловый синий	4,3	Бромтимоловый синий	3,2
Бромфеноловый синий	3	Феноловый красный	5,7
Метиловый красный	7,4	Крезоловый красный	5,3
Бромкрезоловый пурпуровый	3,7		

Полученные таким образом растворы разбавляют до 25 мл дистиллированной водой, что дает 0,4% раствор индикатора. По мере надобности индикаторы могут быть разбавлены.

Растворы для получения буферных смесей

Все растворы готовят на воде, тщательно очищенной двойной перегонкой.

1. 1120 м. раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. 19,108 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Продажную буру дважды перекристаллизовывают из воды. Выпадение кристаллов должно происходить при температуре не выше 50-55° так как выше 56° выпадает 5 водная бура. Сушку перекристаллизованной буры производят в эксикаторе над бромидом натрия. Содержание воды в 10 водной буре равно 47,21%. Производят контрольное определение содержания воды. Вначале высушивают навеску буры в платиновом тигле на водяной бане, затем при 200° и после этого в муфеле при 700-800°.

2. 0,2 н. раствор H_3BO_3 и 0,05 н. раствор NaCl. 12,405 г H_3BO_3 и 2,925 г NaCl растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Борную кислоту дважды перекристаллизовывают из воды, высушивают между листами фильтровальной бумаги и затем до постоянного веса в эксикаторе над плавленым хлоридом кальция. Хлорид натрия берут химически чистый, перекристаллизованный.

3. 1/15 м. раствор KH_2PO_4 . 9,078 г KH_2PO_4 растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Одновалентный фосфат калия перекристаллизовывают дважды из воды и высушивают при температуре 110-120°.

4. 1/15 м. раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 11,876 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Перекристаллизацией из воды $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ получают соль, которую сушат сначала между листами фильтровальной бумаги, а затем после гонок измольчения — в эксикаторе над хлоридом кальция до постоянного веса, на что требуется около двух недель. Переход 12 водной соли в 2 водную контролируется определением потерь при прокаливании, которая должна составлять $25,26 \pm 0,1\%$. Контроль этот обязателен.

5. 0,2 н. раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащий 35,61 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1 л раствора.

6. 0,1 н. раствор лимонной кислоты. 21,008 г лимонной кислоты, не содержащей хлоридов и сульфатов растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Установку титра производят титрованием 0,2 н. раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ по фенолфталеину.

7. 0,2 м. раствор KCl. 14,912 г KCl, дважды перекристаллизованного из воды и высушенного при 120° растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

8 0,2 м. раствор кислого фталата калия. 40,836 г кислого фталата калия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Кислый фталат калия получают перекристаллизацией продажного препарата из воды с последующим высушиванием при 110—120°.

9 0,2 м. раствор KH_2PO_4 . 27,232 г KH_2PO_4 растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Однозамещенный фосфат калия получают перекристаллизацией из воды продажного препарата и последующим высушиванием при 110—120°.

10 0,2 м. раствор H_3BO_3 и 0,2 м. раствор KCl . 12,405 г H_3BO_3 и 14,912 г KCl растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

11 0,2 м. раствор NaOH . 100 г NaOH растворяют в 120 мл дистиллированной воды. Раствор помещают в высокий цилиндр с резиновой пробкой и дают осесть, главным образом карбонатам, осевшую, оставляя цилиндр в покое на несколько дней.

Пипеткой отбирают 14 мл прозрачного раствора NaOH и разбавляют дистиллированной водой, не содержащей углекислого газа, до 1 л, после чего устанавливают нормальность раствора титрованием 0,2 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина. Хранить раствор едкого натра лучше всего в парафинированных бутылках, защищенных от проникновения углекислого газа.

12 0,2 м. раствор HCl . 16,46 мл HCl разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Устанавливают нормальность по 0,2 н. раствору Na_2CO_3 .

Приготовление буферных растворов

В табл. 13—16 приведены объемы (мл) растворов реактивов, необходимых для получения буферных растворов, и отвечающие им значения рН.

ТАБЛИЦА 13

Борно-боратные буферные растворы Палича¹

1/20 м. раствор буры, мл	0,2 м. раствор H_3BO_3 и 0,05 м. раствор NaCl , мл	рН при 18°	1/20 м. раствор буры, мл	0,2 м. раствор H_3BO_3 и 0,05 м. раствор NaCl , мл	рН при 18°
9,68	0,32	9,20	3,08	6,92	8,10
8,92	1,08	9,10	2,72	7,28	8,00
8,16	1,84	9,00	2,38	7,62	7,90
7,43	2,57	8,90	2,06	7,94	7,80
6,73	3,27	8,80	1,78	8,22	7,70
6,08	3,92	8,70	1,50	8,50	7,60
5,50	4,50	8,60	1,29	8,71	7,50
4,95	5,01	8,50	1,08	8,92	7,40
4,46	5,54	8,40	0,91	9,09	7,30
3,96	6,04	8,30	0,76	9,24	7,20
3,50	6,50	8,20	0,61	9,39	7,10

¹ Значения рН, приведенные в табл. 13—16, определены электрометрически, причем значение потенциала 0,1 н. каломельного электрода принято равным 0,3380 в (18°). В связи с современной теорией растворов (с понятием об активности) потенциал каломельного электрода установлен в 0,3353 в (18°). Величины рН, полученные с учетом нового значения потенциала каломельного электрода, отличаются от приведенных значений рН на +0,01 единицы.

ТАБЛИЦА 14

Фосфатные буферные растворы Серенсена

1/15 м. раствор KH_2PO_4 , мл	1/15 м. раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мл	pH при 18°	1/15 м. раствор KH_2PO_4 , мл	1/15 м. раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мл	pH при 18°
1,94	8,06	7,40	8,12	1,88	6,20
2,88	7,12	7,20	8,75	1,25	6,10
3,90	6,10	7,00	9,18	0,82	5,80
5,07	4,91	6,80	9,48	0,52	5,60
6,24	3,76	6,60	9,66	0,31	5,40
7,30	2,70	6,40	—	—	—

ТАБЛИЦА 15

Фосфатно-цитратные буферные растворы

0,2 м. раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мл	0,1 м. раствор лимонной кислоты, мл	pH при 18°	0,2 м. раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мл	0,1 м. раствор лимонной кислоты, мл	pH при 18°
1,71	18,29	2,5	10,72	9,28	5,2
4,11	15,89	3,0	11,15	8,85	5,4
6,07	13,93	3,5	11,60	8,40	5,6
7,71	12,29	4,0	12,09	7,91	5,8
9,08	10,92	4,5	12,63	7,37	6,0
10,30	9,70	5,0	—	—	—

ТАБЛИЦА 16

Буферные растворы со значением pH от 1,2 до 10

Содиноксидная система				Бифталатная система							
pH	0,2 м. раствор HCl мл	0,2 м. раствор KCl мл	H ₂ O, мл	pH	0,2 м. раствор HCl мл	0,2 м. раствор бифталата кисл., мл	H ₂ O, мл	pH	0,2 м. раствор NaOH, мл	0,2 м. раствор бифталата кисл., мл	H ₂ O, мл
1,2	64,5	50	до 200	2,4	39,6	50	до 200	1,0	0,4	50	до 200
1,1	41,5	50	» 200	2,6	32,95	50	» 200	1,2	3,70	50	» 200
1,0	26,3	50	» 200	2,8	26,42	50	» 200	1,4	7,5	50	» 200
1,8	16,6	50	» 200	3,0	20,32	50	» 200	1,6	12,15	50	» 200
2,0	10,6	50	» 200	3,2	14,70	50	» 200	4,8	17,70	50	» 200
2,2	6,7	50	» 200	3,4	9,90	50	» 200	5,0	23,85	50	» 200
				3,6	5,97	50	» 200	5,2	29,95	50	» 200
				3,8	2,63	50	» 200	5,4	35,15	50	» 200
								5,6	39,85	50	» 200
								5,8	43,00	50	» 200
								6,0	45,45	50	» 200
								6,2	47,00	50	» 200

Продолжение табл. 16

Фосфатнощелочная система				Борнощелочная система			
pH	0,2 м. раствор NaOH, мл	0,2 м. раствор KH ₂ PO ₄ , мл	H ₂ O, мл	pH	0,2 м. раствор NaOH, мл	0,2 м. раствор H ₃ BO ₃ + 0,2 м. раствор KCl, мл	H ₂ O, мл
6,1	12,60	50	до 200	8,2	5,90	50	до 200
6,6	17,80	50	» 200	8,4	8,50	50	» 200
6,8	23,65	50	» 200	8,6	12,00	50	» 200
7,0	29,63	50	» 200	8,8	16,30	50	» 200
7,2	35,00	50	» 200	9,0	21,30	50	» 200
7,4	39,50	50	» 200	9,2	26,70	50	» 200
7,6	42,80	50	» 200	9,4	32,00	50	» 200
7,8	45,20	50	» 200	9,6	36,85	50	» 200
8,0	46,80	50	» 200	9,8	40,80	50	» 200
				10,0	43,90	50	» 200

Приготовление стандартной шкалы из буферных растворов

Для приготовления стандартной шкалы из буферных растворов подбирают пробирки из бесцветного стекла одинакового диаметра, лучше всего 15—16 мм. Пробирки хорошо моют, высушивают, затем на пламени напальной горелки оттягивают верхний конец для того, чтобы впоследствии было легко их зажать. Отмеривают в каждую пробирку 0,2 мл соответствующего индикатора и 10 мл необходимого буферного раствора, после чего пробирки зажимают. Шкалу стандартных растворов хранят в темноте.

Определение рН

В пробирку с меткой на 10 мл и диаметром, одинаковым с пробирками стандартной шкалы, прибавляют 0,2 мл индикатора и испытуемую воду до метки. Полученную окраску раствора сравнивают с соответствующей шкалой стандартных растворов.

Если цвет испытуемого раствора не соответствует цвету растворов данной стандартной шкалы, пробуют с другой порцией воды следующий индикатор в более кислом или щелочном интервале.

В случае окрашенных и мутных вод для сравнения окрасок пользуются компаратором (рис. 9).

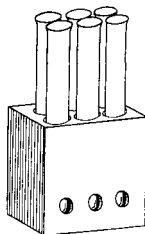


Рис. 9. Компаратор для колориметрических определений мутных растворов

В компаратор помещают попарно:

Первый ряд	Буферный раствор с индикатором	Исследуемая вода с индикатором	Буферный раствор с индикатором
Второй ряд	Исследуемая вода	Дистиллированная вода	Исследуемая вода

Рассматривая тона окрасок через горизонтальные отверстия компаратора, определяют рН испытуемой воды.

Введение поправок

Солевая поправка. Вследствие разницы между концентрациями солевого состава природных вод и буферных растворов в результате колориметрического определения рН вводится так называемая солевая поправка. Эта поправка является положительной, когда концентрация солей в буфере выше, чем в воде, и отрицательной — в обратном случае. Солевая поправка алгебраически складывается со значением рН, найденным путем сравнения со шкалой буферных растворов. В табл. 17 приведены солевые поправки.

ТАБЛИЦА 17

Солевые поправки

Поправки при пользовании индикаторами: тимоловый синий, крезоловый красный, феноловый красный, бромтимоловый синий для вод малой минерализации			Поправки при пользовании индикаторами: тимоловый синий и крезоловый красный для вод большой минерализации			
минерализация воды, г/л	поправки		минерализация воды, г/л	поправка	минерализация воды, г/л	поправка
	буферные растворы Италажа	буферные растворы Сергеева				
0,1	+ 0,23	+ 0,26	3	+ 0,01	13—14	— 0,14
0,2	+ 0,20	+ 0,24	4	— 0,02	17—18	— 0,16
0,4	+ 0,18	+ 0,22	5	— 0,05	22—24	— 0,18
0,6	+ 0,15	+ 0,20	6	— 0,07	28—31	— 0,20
0,8	+ 0,14	+ 0,18	7	— 0,09	32—39	— 0,21
1	+ 0,12	+ 0,16	8	— 0,11	50	— 0,24
2	+ 0,06	+ 0,09	9—10	— 0,12	70	— 0,26

Температурная поправка

Вводится при точных измерениях рН для изучения суточных изменений рН и в случаях, связанных с физико-химическими расчетами. Эта поправка приводит значение рН исследуемой воды к условиям в момент отбора пробы.

Температурная поправка рассчитывается по формуле

$$\Delta = \delta(t_0 - 18) + \gamma(t_0 - t_0') + \alpha(18 - t_0),$$

- $t_{\text{дс}}$ — температура буферного раствора в момент измерения рН (измеряется температура воды в пробирке, хранящейся в ящике со шкалой);
- $t_{\text{н}}$ — температура испытуемой воды в момент отбора пробы (измеряется по термометру, вмонтированному в батометр);
- t' — температура воды в момент определения рН (измеряется в пробирке с исследуемой водой);
- 18 — температура, при которой обычно производится определение рН буферных растворов;
- δ и β — эмпирические коэффициенты, характеризующие изменение рН буферного раствора и воды при изменении температуры на 1°; значения коэффициентов δ и β для индикаторов тимоловый синий, крезоловый синий, феноловый красный (по С. В. Бруевичу и Б. А. Скопинцеву [8]) даны в табл. 18.

ТАБЛИЦА 18

1	2	3	4	5	6
7,6	+ 0,0063	0,0000	8,2	+ 0,0032	— 0,0017
7,7	0,0038	— 0,0002	8,3	0,0027	— 0,0020
7,8	0,0033	— 0,0005	8,4	0,0022	— 0,0023
7,9	0,0018	— 0,0008	8,5	0,0017	— 0,0025
8,0	0,0043	— 0,0011	8,6	0,0012	— 0,0029
8,1	0,0038	— 0,0014	8,7	0,0007	— 0,0032

- $\alpha(18 - t_{\text{н}})$ — поправка, учитывающая температурное изменение константы диссоциации индикатора от 18° до температуры воды в момент отбора пробы;
- α — температурный коэффициент для индикаторов тимоловый синий, крезоловый красный, феноловый красный, равный 0,0086.

Температурная поправка алгебраически складывается с найденным значением рН.

Пример расчета рН

Минерализация исследуемой воды — 5 г/л. Индикатор крезоловый красный. Солевая поправка равна — 0,05. Температура воды в момент отбора пробы $t' = 0^\circ$. Температура воды при колориметрировании $t'_0 = 2^\circ$. Температура буферного раствора при колориметрировании $t_0 = 14^\circ$; из табл. 18 $\delta = 0,0038$, $\beta = - 0,0014$ рН_{набл} при сравнении со шкалой равно 8,10.

$$\begin{aligned} \text{рН}_{\text{исп}} &= \text{рН}_{\text{набл}} - 0,05 \div 0,0038 (14 - 18) - 0,0014 (0 - 2) + \\ &+ 0,0086 (18 - 0) = 8,10 - 0,05 - 0,015 + 0,0028 + 0,155 = 8,19 \end{aligned}$$

Колориметрическое определение pH с универсальным индикатором Алямовского

В пробирку наливают исследуемую воду до метки, соответствующей 5 мл, прибавляют 0,1 мл универсального индикатора, перемешивают жидкость и помещают пробирку в компаратор. В другую пробирку наливают 5 мл исследуемой воды и также помещают в компаратор. В качестве стандартной шкалы применяют окрашенную шкалу на пленке.

Испытуемый раствор сравнивают со стандартной шкалой, рассматривая окраски в пробирках сверху. Шкалу помещают в нижнюю часть компаратора под пробирку с водой без индикатора и передвигают ее до совпадения окраски раствора с одним из эталонов.

Если раствор в пробирке окажется более ярким, чем крайние эталоны шкалы, записывают результат pH меньше 4,0 или больше 8,0. Во всех остальных случаях записывают то значение pH испытуемой воды, которое обозначено на эталоне, совпавшем по окраске с окраской раствора в пробирке.

Приготовление универсального индикатора

0,04 г бромтимолового синего растирают с 6 мл 0,01 н раствора NaOH, смывают смесь дистиллированной водой в колбу емкостью 100 мл и прибавляют 20 мл этилового спирта и дистиллированной воды до метки.

Отдельно готовят раствор метилового красного, для чего 0,01 г индикатора растирают с 3,7 мл 0,01 н раствора NaOH, образовавшуюся смесь смывают дистиллированной водой в колбу емкостью 50 мл, куда прибавляют 16 мл спирта и дистиллированной воды до метки.

Оба раствора индикаторов сливают вместе.

4. ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ pH

Электрометрический метод определения концентрации водородных ионов основан на применении обратимых электродов, потенциал которых Π зависит от концентрации ионов водорода в исследуемом растворе. Для таких электродов справедливо уравнение

$$\Pi = \Pi_0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] = \Pi_0 + 2,3026 \lg [H^+] = \Pi_0 - 2,3026 \text{ pH} \quad (1)$$

где $2,3026 \frac{RT}{F} \cdot 1000 \text{ мВ}$;

Π_0 — нормальный потенциал электрода (в мВ), т. е. его потенциал в растворе, в котором $[H^+] = 1$, pH = 0.

Если нормальный потенциал электрода при данной температуре известен, то, измеряя потенциал его в исследуемом растворе на основании уравнения (1), можно определить значение pH в этом растворе

$$\text{pH} = \frac{\Pi_0 - \Pi}{2,3026} \quad (2)$$

Численные значения фактора β (в милливольтках) приведены в табл. 19.

ТАБЛИЦА 19

Численные значения фактора β

$t = T - 273^\circ$	0°	5°	10°	12°	14°	16°	18°	20°	22°	24°	26°
$\beta, \text{ мв}$	54,1	55,1	56,1	56,5	56,9	57,3	57,7	58,1	58,5	58,9	59,3
$t = T - 273^\circ$	28°	30°	35°	40°	45°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$\beta, \text{ мв}$	59,7	60,1	61,1	62,1	63,1	64,1	66,1	68,1	70,0	72,0	74,0

Определение потенциала электрода производят, измеряя э. д. с. концентрационной цепи, состоящей из стандартного электрода с постоянным потенциалом и исследуемого электрода с неизвестным потенциалом, зависящим от концентрации водородных ионов в исследуемом растворе. В качестве стандартного электрода обычно применяют каломельный электрод.

Потенциал исследуемого электрода будет равен

$$E = E + E_c$$

где E_c — потенциал каломельного электрода;

E — э. д. с. концентрационной цепи; тогда

$$\text{pH} = \frac{E - E_c}{\beta} \quad (3)$$

Э. д. с. концентрационной цепи, схема которой изображена на рис. 10, измеряют методом компенсации. Определяя точку на ре-

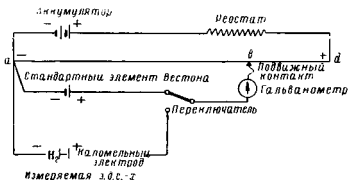


Рис. 10. Схема компенсационной установки

хорде ad , на которую нужно поместить подвижный контакт b с тем, чтобы в боковой цепи axb не было тока, находят нулевую точку или точку полной компенсации потенциалов.

Э. д. с. испытуемого элемента E_x обычно определяют путем сравнения с э. д. с. нормального элемента E . Тогда имеем:
для испытуемого элемента

$$E_x = \frac{E_n ab_x}{ad}$$

для нормального элемента

$$E_n = \frac{E_a ab_n}{ad} \quad \frac{E_x}{E_n} = \frac{ab_x}{ab_n}$$

$$E_x = E_n \frac{ab_x}{ab_n}$$

В последней формуле

$$E_n = E_{20} - 0,0000406(t - 20) - 0,000001(t - 20)^2$$

где E_{20} находят из паспорта нормального элемента, а ab_x и ab_n — опытными путем.

Для упрощения вычисления э. д. с. измерительная проволока берется несколько длиннее 100 см. и э. д. с. нормального элемента уравнивается при положении подвижного контакта на конце участка проволоки, по длине соответствующего величине э. д. с. нормального элемента при данной температуре, выраженной в милливольтх. Уравнивание э. д. с. нормального элемента достигается введением реостата, включенного в цепь проволоки и аккумулятора. Тогда

$$E_x = E_n \frac{ab_x}{ab_n} = 1018 \frac{ab_x}{1018} = ab_x$$

и искомая э. д. с. находится простым отсчетом длины отрезка измерительной проволоки, каждый миллиметр которой равен 1 мв.

Определение pH с водородным и хингидронным электродами

Для определения требуется следующая аппаратура: 1) аккумулятор на 4 в; 2) потенциометр; 3) нормальный элемент (Вестона); 4) стрелочный гальванометр чувствительностью $1 \cdot 10^{-7}$ а/дел. 5) стандартный электрод — каломельный; 6) водородный электрод; 7) хингидронный электрод.

Каломельный электрод. Каломельный электрод (рис. 11) приготавливают следующим образом. 20 мл продажной ртути помещают в делительную воронку емкостью 50 мл и обрабатывают при постоянном взбалтывании в течение 30 мин. 20 мл 1% раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, подкисленного несколькими каплями азотной кислоты. Затем отделяют ртуть от раствора, промывают ее несколько раз дистиллированной водой, переносят в фарфоровую чашку и высушивают, прикасаясь к ней фильтровальной бумагой. После этого фильтруют ртуть через бумажный фильтр, в котором сделано булавкой небольшое отверстие.

В чисто вымытый и высушенный сосуд формы, изображенной на рис 11, наливают очищенную ртуть, вставляют стеклянную трубку 1 с впаянной на конце ее платиновой проволокой и заполняют трубку ртутью так, чтобы конец проволоки в трубке был покрыт ею. Затем через сифон 2 осторожно засасывают раствор хлорида калия (0,1 н., 1 н. или насыщенный) с взмученной в нем каломелью, так чтобы в сифоне не осталось пузырьков и ртуть покрылась слоем каломели в 1—2 мм. Электрод наполняют почти доверху и закрывают верхнюю трубку краном 3 или резиновой трубкой с зажимом. Каломельный электрод закрепляют в штативе и опускают конец сифона 2 в сосуд с раствором хлорида калия такой же концентрации, какой заполнен сосуд.

Если применяется насыщенный раствор хлорида калия, то поверх слоя каломели помещают слой кристаллов хлорида калия.

Потенциал каломельного электрода зависит от концентрации хлорида калия и температуры (табл 20).

Водородный электрод. Водородный электрод состоит из платиновой пластинки, на которой электролитически сложен слой платиновой черни. Последняя обладает способностью адсорбировать на своей поверхности большие количества водорода, и поэтому такой платиновый электрод действует как водородный. При погружении этого электрода, насыщенного газообразным водородом, в водный раствор возникает потенциал, величина которого зависит от концентрации водородных ионов. *

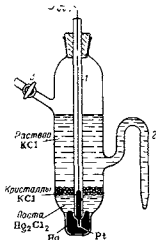


Рис. 11. Каломельный электрод

Потенциалы каломельных электродов (э)

ТАБЛИЦА 20

°C	0,1 н. раствор KCl	1 н. раствор KCl	Насыщенный раствор KCl	°C	0,1 н. раствор KCl	1 н. раствор KCl	Насыщенный раствор KCl
10	0,3374	0,2864	0,2536	35	0,3359	0,2804	0,2373
18	0,3369	0,2845	0,2483	38	0,3357	0,2797	0,2353
20	0,3368	0,2840	0,2471	40	0,3356	0,2792	0,2340
25	0,3365	0,2828	0,2438	50	0,3350	0,2768	0,2275
30	0,3362	0,2816	0,2405				

Покрывание платинового электрода чернью производят следующим образом. Электрод обрабатывают хромовой смесью, ополаскивают дистиллированной водой и опускают в раствор 1 г $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ и 0,007 г $Pb(CH_3COO)_2$ в 30 мл дистиллированной воды. Электрод соединяют с отрицательным полюсом аккумулятора (2 в); с положительным полюсом аккумулятора соединяют вспомога-

тельную платиновую проволоку. Через 5 мин (при платинировании бывших в употреблении электродов — через 1 мин) ополаскивают электрод дистиллированной водой, погружают его в разбавленный раствор серной кислоты и в течение 20—30 мин вновь пропускают ток от аккумулятора (электрод покрытый платиновой чернью соединяют с отрицательным полюсом аккумулятора). Затем электрод промывают дистиллированной водой и хранят его в ней до употребления.

Разность потенциалов между каломельным и водородным электродами в испытуемом растворе измеряется при непрерывном пропускании водорода.

На рис. 12 изображен водородный электрод с непрерывным током водорода. Постоянный потенциал, как правило, устанавливается в течение 2—3 мин.

Для производства измерений водородный электрод соединяют посредством агар-агарового сифона 1 с каломельным электродом через раствор хлорида калия той же концентрации, что и в каломельном электроде.

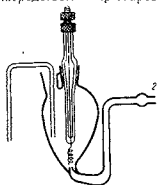


Рис. 12. Водородный электрод с непрерывным током водорода

Агар-агаровый сифон изготавливают следующим образом: 3 г агара агара кипятят с 100 мл воды. К полученному коллоидному раствору при помешивании прибавляют 10 г KCl и теплую жидкую массу вливают в U-образную стеклянную трубку длиной около 10—15 см и диаметром 3—5 мм. По охлаждении агар-агаровый сифон хранят погруженным в насыщенный раствор хлорида калия.

Водород поступает в сосуд через трубку 2 из прибора Киппа. Для очистки водорода от газообразных примесей его последовательно пропускают через промывные склянки с 10% раствором KOH, 2% раствором $HgCl_2$ и 5% раствором $KMnO_4$. При получении водорода электролитическим путем его очищают от кислорода пропусканием через склянку со щелочным раствором пирогаллола.

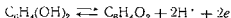
Потенциал водородного электрода H_2 условно принят равным нулю, и вычисление pH производят по формуле

$$pH = \frac{-E}{0.059} = \frac{-E_x - E_0}{0.059}$$

Водородный электрод служит для стандартизации буферных растворов, калировки других электродов и т. п. С его помощью можно измерить pH растворов от 1 до 14.

Однако для измерения pH в природных водах водородный электрод во многих случаях неприменим, так как во время измерения он может смещать pH воды в щелочную сторону вследствие удаления углекислого газа непрерывным током водорода. Водородный электрод также неприменим к растворам, содержащим окислители и вещества, «отравляющие» платину (сероводород, соединения мышьяка и т. п.).

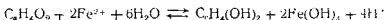
Хингидронный электрод. Хингидрон представляет соединение, состоящее из равных молекулярных количеств хинона и гидрохинона. При растворении небольших количеств хингидрона в воде устанавливается равновесие, выражаемое уравнением



Если в анализируемый раствор прибавить щепотку хингидрона и погрузить платиновый электрод (не покрытый платиновой чернью), то мы будем иметь электрод, ведущий себя как водородный с весьма слабым давлением водорода.

При применении хингидронного электрода значительно упрощается процесс электрометрического определения рН. Пользоваться хингидронным электродом можно при измерении $\text{pH} < 9,0$.

Точность определения рН хингидронным электродом понижается в значительно минерализованных водах. В некоторых случаях источником ошибок может быть химическое взаимодействие хингидрона с веществами, растворенными в воде. Так, например, с солями двувалентного железа хингидрон реагирует по уравнению



Для определения рН с помощью хингидронного электрода 20 мл испытуемой воды взбалтывают с небольшим количеством хингидрона и погружают в раствор платиновый нечерисный электрод. Последний соединяют с каломельным электродом через соединительный сосуд с раствором хлорида калия с помощью агар-агарового сифона и измеряют э. д. с.

При применении каломельного электрода, наполненного насыщенным раствором хлорида калия, рН вычисляют по формуле

$$\text{pH} = \frac{0,4552 - 0,00009(t - 25) - E_x}{0,0591 + 0,0002(t - 25)}$$

Измерение рН с помощью потенциометра типа ПВ-2 завода «Эталон» (рис. 13). Нормальный элемент Вестона, гальванометр и вспомогательную батарею присоединяют к соответствующим зажимам потенциометра (НЭ, Г и ВВ). К зажимам А потенциометра присоединяют измеряемое напряжение. В цепи каломель — хингидрон при измерении рН от 1 до 8 хингидронный электрод приключают к положительной клемме, а каломельный электрод к отрицательной клемме.

При рН раствора более 8 необходимо полюсы электродов переменить и соответственно изменить в формуле для расчета знаки минус на плюс.

В цепи каломельный — водородный электрод последний приключают к отрицательной клемме. Каломельный электрод приключают к положительной клемме.

Работу начинают с установления рабочего тока потенциометра. Для этого измеряют температуру и рассчитывают э. д. с. нормального элемента для данной температуры по формуле:

$$E_t = E_{20} - 0,0000436(t - 20) - 0,00000095(t - 20)^2 + \\ + 0,00000001(t - 20)^3$$

Определив значение E_t , ставят переключатель нормального элемента $HЭ$ на контакт, номер которого равен числу десяти тысячных долей вольта в значении э. д. с. нормального элемента. Например, если $E_t = 1,0183$, то переключатель $HЭ$ ставят на контакт 3. Затем

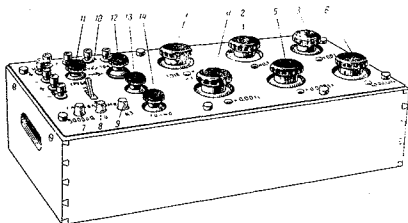


Рис. 13. Потенциометр типа ПВ-2 завода „Эталон“

переключатель 10 ставят в положение $HЭ$ и при кратковременном нажатии сначала кнопки 7 (50 000 ом) грубо, а затем и кнопки 8 точно — регулируют рабочий ток потенциометра с помощью сопротивлений 11, 12, 13, 14 от грубой до точной регулировки (как это показано на приборе стрелками) до тех пор, пока гальванометр не покажет отсутствия тока.

Тогда переключатель 10 ставят в положение X и вращают декадные рычаги 2 ($\times 0,1$ в), 3 ($\times 0,01$ в), 4 ($\times 0,001$ в), 5 ($\times 0,0001$ в), 6 ($\times 0,00001$ в) до тех пор, пока гальванометр снова не покажет отсутствия тока.

Искомая э. д. с. E_t находится путем умножения числа, полученного в каждом круглом окошечке против рукоятки, на число, обозначенное возле окошечка, и сложения всех результатов. Например, если показания всех декал соответственно 2, 1, 5, 6 и 9, то E_t будет

слагаться из следующих величин:

$$\begin{array}{rcl}
 2 \times 0,1 & = & 0,2 \text{ в} \\
 1 \times 0,01 & = & 0,01 \text{ в} \\
 5 \times 0,001 & = & 0,005 \text{ в} \\
 6 \times 0,0001 & = & 0,0006 \text{ в} \\
 9 \times 0,00001 & = & 0,00009 \text{ в} \\
 \hline
 \text{Сумма} & = & 0,21569 \text{ в}
 \end{array}$$

Определение рН со стеклянным электродом

Широко применяемый в последние годы стеклянный электрод является наилучшим для измерения рН в природных водах по сравнению с водородным и хингидронным электродами. Определение рН с помощью стеклянного электрода основано на измерении разности потенциалов, возникших на поверхности раздела стеклянной пленки и раствора.

С помощью стеклянного электрода можно точно измерить концентрацию водородных ионов в любых водах, за исключением сильнощелочных ($\text{pH} > 10$). Особенно ценен он в тех случаях, когда другими методами совсем невозможно точно определить рН, как например в водах, содержащих железо, сероводород, мышьяк, в незабуференных, в мутных и коллоидных растворах.

Стеклянные электроды изготавливают из специального стекла. Форма их изображена на рис. 14.

Внутри стеклянного электрода обычно наливают 0,1 н. раствор HCl , насыщенный хлоридом серебра, в который погружен платиновый электрод, также покрытый хлоридом серебра. Перед употреблением стеклянные электроды выдерживают в 0,1 н. растворе HCl в течение недели и хранят их также в 0,1 н. растворе HCl или в дистиллированной воде.

Стеклянный электрод, погруженный в испытуемый раствор, соединенный электролитическим мостиком с каломельным электродом, представляет собою элемент, э. д. с. которого зависит от рН испытуемого раствора. Э. д. с. подобного элемента настолько мала, что в качестве нулевого инструмента может служить чувствительный электростатический прибор, как например квадрантный электромтр Долежалека.

Весьма упрощается работа со стеклянным электродом при использовании потенциометров с ламповыми усилителями, позволяющими применять обычные стрелочные гальванометры чувствительностью 10^{-7} *а/дел.* Московский опытный завод контрольно-измерительных приборов (МОСКИП) изготавливает прибор подобного типа, который называется ламповым потенциометром ЛП-5 [22]. В потенциометр включен в качестве нуль-прибора стрелочный гальванометр чувствительностью $0,13 \cdot 10^{-6}$ *а/дел.*

Прибор ЛП-5 является универсальным и позволяет определять рН не только с помощью стеклянного, но и с хингидронным и дру-

гими электродами. Этим прибором можно также измерять окислительно-восстановительный потенциал и производить потенциометрическое титрование.

Э. д. с. цепи каломельный электрод — стеклянный электрод можно измерить потенциометром типа ПВ-2 (стр. 907), используя ламповый усилитель типа ЛУ-2 завода МОСКФИ.

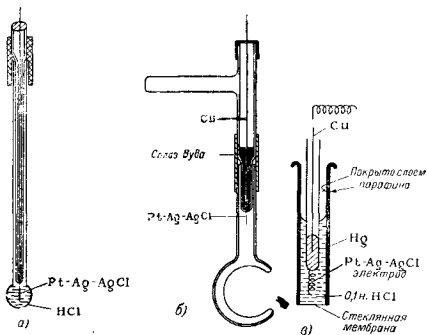


Рис. 14. Стеклянные электроды:

а — широкой, б — с вогнутой мембраной, в — трубчатый

Прибор ЛП-5 и определение pH со стеклянным электродом. Прибор ЛП-5 состоит из потенциометра, усилителя, сухого элемента (З-СЛ-30), питающего потенциометрическую цепь, нормального элемента и электродного устройства.

Расположение ручек управления прибором, а также расположение индикаторной лампочки и гнезд для подключения электродов к прибору показаны на рис. 15, где:

R_1 — ручка измерительного реохорда;

R_2 — ручка температурного компенсатора; при измерениях устанавливается на значение, соответствующее температуре испытуемого раствора;

R_3 — ручка реостата «установка нуля» для введения поправки на асимметрию стеклянного электрода при измерении pH;

для поворота реостата ручка устанавливается в вертикальное положение;

R_1 — реостат для настройки потенциометрической цепи по нормальному элементу;

R_2 — реостат для настройки усилителя;

K — кнопка в центре ручки измерительного реохорда; нажимается только при проведении измерений; при проведении титрования кнопка фиксируется во включенном положении, что достигается нажатием и поворотом ее по часовой стрелке;

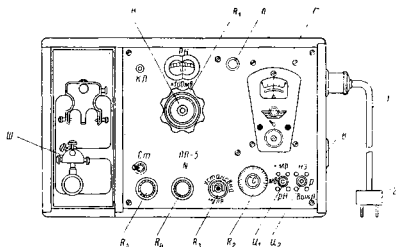


Рис. 15. Схема прибора АП-5

Γ — гальванометр с чувствительностью $0,13 \cdot 10^{-6}$ *аддел* шкалы;

u_1 — ключ, переключающий потенциометрическую схему на измерение в $+mB$ (для кислой среды), в $-mB$ (для щелочной среды) и в единицах рН;

u_2 — ключ, предназначенный для включения в потенциометрическую цепь сухого элемента (индекс P), для включения потенциометрической цепи на настройку по нормальному элементу (индекс $NЭ$) и для выключения сухого элемента из потенциометрической цепи (индекс $Выкл$);

L — индикаторная лампочка, сигнализирующая о подаче напряжения на усилитель;

$KЛ$ — гнездо для подключения каломельного электрода;

$Ст$ — гнездо для подключения стеклянного электрода.

К прибору прилагается комплект электродов, которые для работы не требуют никаких дополнительных операций по их

зарядке. При работе электроды закрепляются в специальные штативы III, размещенные в левом боковом отсеке футляра.

При измерениях необходимо следить, чтобы сосудик каломельного электрода был заполнен насыщенным раствором хлорида калия, причем уровень раствора хлорида калия должен быть выше уровня испытуемого раствора. При надобности следует доливать раствор хлорида калия. Резиновую пробочку, закупоривающую сосудик каломельного электрода, при измерениях надо открывать.

Перед применением стеклянный электрод должен в течение не менее 1—2 час. выдерживаться в дистиллированной воде или, будучи ежедневно в эксплуатации, храниться в ней постоянно. Дистиллированную воду необходимо периодически освежать. При измерениях надо следить за тем, чтобы жидкость внутри стеклянного электрода полностью заполняла шарик электрода, в противном случае электрод следует встряхнуть.

Подготовка к работе. Для подготовки прибора к работе следует:

1) соединить прибор с сетью переменного тока 127—220 в, для чего колодку I вставить в гнездо (127—220 в), а вилку 2, находящуюся на другом конце шнура, — в штепсельную розетку с напряжением 127—220 в; выключатель В переключить на индекс Вкл (при этом индикаторная лампочка должна зажечься); до производства измерения необходимо дать лампам прогреться в течение 5—10 мин.;

2) установить в штативы бокового отсека нужную пару электродов;

3) перед измерением тщательно промыть сосуды и электроды дистиллированной водой и ополоснуть их исследуемым раствором;

4) для опускания электродов в испытуемый раствор нажать штифт держателя электродов на большом штативе или отвернуть винт держателя малого штатива; при этом кончик каломельного и шарик стеклянного электродов должны быть погружены в раствор;

5) подключить электроды к прибору; в гнездо Ст вставить наконечник шнура стеклянного или платинового электрода, а в гнездо КЛ — наконечник шнура каломельного электрода.

Настройка прибора. Настройка прибора заключается в настройке усилителя и потенциметрической части по нормальному элементу.

Перед включением прибора в сеть необходимо разарретировать гальванометр и корректором (при помощи отвертки) привести стрелку к нулю.

Для настройки усилителя надо через 5—10 мин. после включения прибора в сеть с помощью реостата R_5 установить стрелку гальванометра в нулевое положение.

Для настройки потенциметрической цепи необходимо:

1) ключ a_2 поставить в положение Р, благодаря чему сухой элемент будет включен в потенциметрическую цепь;

2) ключ u_1 , в зависимости от того, в каких единицах будут производиться измерения, поставить на соответствующий индекс: при измерениях в милливольт-амперах в кислой среде — на $+мв$, в щелочной среде — на $-мв$, а при измерениях в единицах рН — на индекс рН; в последнем случае температурный компенсатор R_2 следует установить на значение, соответствующее температуре испытуемого раствора;

3) настроить потенциометрическую цепь по нормальному элементу, для чего ключ u_2 переключить, держать в положении $НЭ$, одновременно с помощью реостата R_4 установить стрелку гальванометра в нулевое положение.

Настройка считается правильной в том случае, когда при переключении ключа u_2 из положения P в положение $НЭ$ стрелка гальванометра сохраняет одно и то же нулевое положение. Если она отклоняется от нулевого положения, надо произвести дополнительную настройку: при положении ключа u_2 на P — реостатом R_6 , а при положении на $НЭ$ — реостатом R_4 .

Во всех случаях изменения положения температурного компенсатора или переключения ключа u_1 на другой индекс необходимо произвести настройку потенциометрической цепи по нормальному элементу.

При настройке прибора следует обратить внимание на кнопку K реохорда: она не должна быть заперта.

Измерение рН стеклянным электродом. Перед тем как производить измерение рН стеклянным электродом, необходимо откорректировать шкалу рН по буферному раствору с целью устранения ошибки потенциала асимметрии стеклянного электрода. Для этого надо налить в стаканчик буферный раствор с точно известным рН и опустить каломельный и стеклянный электроды в этот раствор. Желательно, чтобы величина рН буферного раствора при измерении щелочных растворов была близка к испытуемому раствору, а для кислых растворов лежала в пределах 1—7 рН и чтобы температура буферного раствора была близка к температуре испытуемого раствора.

Ключ u_1 надо установить в положение рН, а реостат температурной компенсации R_2 — на величину температуры буферного раствора; настроить прибор, как указано выше. Затем, вращая ручку реохорда R_1 , установить его на известную величину рН буферного раствора. Нажав кнопку K , надо вращать реостат R_3 до установления стрелки гальванометра на нуль. Затем следует вылить буферный раствор, тщательно промыть стаканчик и электроды дистиллированной водой, ополоснуть их испытуемым раствором, налить испытуемый раствор в стаканчик и опустить в него электроды. После этого следует установить температурный компенсатор на температуру испытуемого раствора и, нажав кнопку K , вращать ручку реохорда R_1 до тех пор, пока стрелка гальванометра не воз-

вернется к нулю. После этого надо произвести отсчет показания величины рН испытуемого раствора по шкале реохорда, на которой каждое мелкое деление равно 0,1 рН.

VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА E_h [27, 51]

Окислительно-восстановительный потенциал E_h представляет разность потенциалов между индифферентным платиновым или золотым электродом, погруженным в исследуемый раствор, и нормальным водородным электродом. Этот потенциал является мерой окислительно-восстановительной способности системы.

Величина окислительно-восстановительного потенциала может быть больше или меньше потенциала нормального водородного электрода, принятого равным нулю, и соответственно может принимать положительное или отрицательное значение.

Для процесса окисления E_h положительно, для процесса восстановления — отрицательно. Измеряется окислительно-восстановительный потенциал с помощью компенсационной схемы, причем электродом сравнения служит каломельный электрод.

Окислительно-восстановительный потенциал в природных водах

определяется на месте со всеми предосторожностями, исключающими доступ воздуха при взятии пробы и измерении E_h , чтобы избежать влияния кислорода.

Сосудом для измерения E_h (рис. 16) служит широкогорлая склянка емкостью примерно 50 мл, плотно закрытая резиновой пробкой, в которую вставлены две трубки 1 и 2 для ввода и вывода воды и трубка 3 с притертым колпачком на нижнем конце, наполненная насыщенным раствором хлорида калия и соединяющая испытуемый электрод с каломельным и платиновыми электродами 4 и 5.

Вводную трубку 1 сосуда погружают в испытуемый источник или соединяют с большой бутылкой, в которую набрана со всеми предосторожностями вода, и дают протечь воде через сосуд в течение 5 мин. Затем закрывают зажимами обе трубки, соединяют испытуемый раствор с каломельным электродом и измеряют э. д. с. элемента. Техника измерения описана на стр. 907.

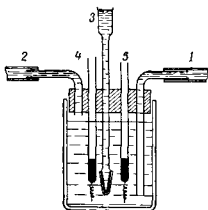


Рис. 16. Сосуд для измерения окислительно-восстановительного потенциала

Устанавливается потенциал не сразу, и измерения производят через каждые 15—20 мин. до тех пор, пока четыре последующие определения не дадут совпадающих значений э. д. с.

Определение считается надежным, если измерения с различными электродами дают близкие показания. Показания должны различаться между собой не более чем на 5 мв. Из отдельных определений берется среднее значение.

Если при измерении платиновый электрод приключен к положительному полюсу, то

$$E_h = + \text{измеренная э. д. с.} + \text{потенциал каломельного электрода при температуре опыта}$$

Если при измерении платиновый электрод приключен к отрицательному полюсу, то

$$E_h = - \text{измеренная э. д. с.} + \text{потенциал каломельного электрода при температуре опыта}$$

VIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Определение двуокиси углерода производится объемным, газометрическим и весовым методами.

Объемный метод используется по преимуществу в полевых условиях: он применяется для неокрашенных вод, содержащих не более 200 мг CO_2 в 1 л, с жесткостью, не превышающей 10 мг-экв, и общей минерализацией не более нескольких грамм в 1 л.

Газометрический метод [55] имеет значительно большее применение. Он может быть использован в полевых и в стационарных условиях. Определение выполняется из специальной пробы — «зарядки», взятой на месте (см. стр. 878). Метод применим для любых природных вод, содержащих 50 мг (и более) CO_2 в 1 л.

Наиболее точным, но в то же время длительным и трудоемким является весовой метод определения.

1. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Метод основан на титровании растворенной двуокиси углерода 0,05 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина



Конец титрования должен закончиться при pH раствора $\sim 8,4$, что узнается по появлению исчезающей в течение 5 мин. слабой розовой окраски. Дальнейшее прибавление щелочи приводит к образованию карбоната, отчего раствор окрашивается (но не очень резко) в более яркий цвет. Конец реакции при небольшом навыке устанавливается довольно легко.

В ряде случаев для указанной цели рекомендуют пользоваться в качестве сравнения раствором, приготовляемым следующим обра-

зом. В мерной колбе емкостью 200 мл растворяют 2 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2,00 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, прибавляют 2 мл конц. HCl и доводят до метки дистиллированной водой. Разбавлением 20 мл полученного раствора до 200 мл испытуемой водой получают требуемый раствор для сравнения.

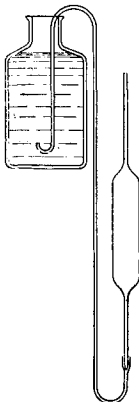


Рис. 17. Отбор воды пипеткой без засасывания

Проба воды для определения двуокиси углерода отбирается со всеми предосторожностями, исключающими ее потерю.

Если вода отбиралась пробоотборником, то склянку для титрования наполняют до метки 100 мл из пробоотборника через резиновую трубку, доходящую до дна склянки. Если проба отобрана с поверхности водоема ведром, то склянку наполняют водой точно до метки 100 мл с помощью сифона.

Отбор воды пипеткой без засасывания производят также с помощью сифона, при этом пипетка наполняется снизу (рис. 17). Некоторому объему воды дают стечь через верх пипетки, доводят уровень воды в ней до черты и выливают воду в колбу для титрования. Кончик пипетки при этом должен находиться все время ниже уровня воды в колбе.

Склянка для титрования закрывается резиновой пробкой с двумя отверстиями— для бюретки и для трубки с краном. Во время титрования кран, как правило, закрыт.

Для получения точных результатов производят два определения: первое ориентировочное и второе окончательное.

Ориентировочное определение. В склянку, содержащую 100 мл испытуемой воды, прибавляют 0,3—0,5 г мелкозеристой сегнетовой соли (или 1 мл 30% раствора ее) и 1 мл 0,1% спиртового раствора фенолфталеина и титруют 0,05 н. раствором NaOH ¹ до появления устойчивой слаборозовой окраски.

Окончательное определение. В склянку отмеривают 0,05 н. раствор NaOH в количестве, израсходованном на первое титрование, прибавляют 1 мл 30% раствора сегнетовой соли, 100 мл воды, 1 мл 0,1% раствора фенолфталеина и дотитровывают 0,05 н. раствором NaOH до слаборозовой окраски, не исчезающей в течение 5 мин.

¹ Нормальность раствора едкого натра устанавливается по фенолфталеину.

Содержание двуокиси углерода X вычисляют по формуле

$$X = \frac{V(0,05 - 41 \cdot 1000)}{V_1} \text{ мг/л}$$

где V — объем 0,05 н. раствора NaOH, израсходованный на определение двуокиси углерода, мл;

V_1 — объем анализируемой воды, мл;

41 — количество двуокиси углерода, отвечающее 1 мл нормального раствора NaOH, мг.

2. ГАЗОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Метод основан на связывании двуокиси углерода и иона HCO_3^- гидратом окиси бария с последующим разложением образовавшегося карбоната соляной кислотой и измерении объема выделившегося углекислого газа.

Определение производят в приборе (рис. 18), который состоит из банки 1 емкостью 200—250 мл, измерительного стеклянного цилиндра 2, буферного резервуара 3 и реакционного сосуда 4 объемом 15 мл с меткой на 10 мл, имеющего отверстие для наполнения соляной кислотой.

На сосудик 4 надевается резиновая пробка, которая герметически соединяет его с банкой 1. Верхняя часть сосуда соединена резиновой трубкой с нижним концом трубки, впаянной внутрь измерительного цилиндра 2.

Калибровка прибора. Измерительный цилиндр 2 наполняют насыщенным раствором хлорида натрия,¹ следя при этом за тем, чтобы в нем, а также в наружной трубке не осталось пузырьков воздуха. В банку прибора вносят 400 мг мелкоизмельченного химически чистого карбоната кальция² и вливают 150 мл дистиллированной воды. Реакционный сосудик наполняют из пипетки соляной кислотой (2:1) до метки, обтирают фильтровальной бумагой, осторожно вставляют в банку прибора и плотно закрепляют в горле банки с помощью надетой на него резиновой пробки.

Проверяют герметичность прибора, наблюдая за уровнем раствора в наружной трубке цилиндра. Если в течение нескольких минут уровень не будет снижаться, можно считать, что прибор достаточно герметичен. В противном случае пробку прижимают плотнее или заменяют резиновую трубку.

Из цилиндра по каплям спускают раствор хлорида натрия до совпадения уровней жидкости в цилиндре и наружной трубке. Записывают высоту уровня жидкости в цилиндре по верхнему мениску. Наклоняя сосудик, выливают в колбу небольшое количество соляной кислоты, после чего колбу встряхивают. Образующийся углекис-

¹ Раствор хлорида натрия должен быть насыщен углекислым газом. Для этого перед калибровкой разлагают соляной кислотой в банке 1 примерно 300—400 мг CaCO_3 способом, описанным ниже.

² При применении продажного препарата карбоната кальция необходимо проверить содержание в нем двуокиси углерода весовым методом.

зом. В мерной колбе емкостью 200 мл растворяют 2 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2,00 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, прибавляют 2 мл конц. HCl и доводят до метки дистиллированной водой. Разбавлением 20 мл полученного раствора до 200 мл испытуемой водой получают требуемый раствор для сравнения.

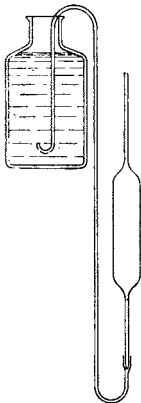


Рис. 17. Отбор воды пипеткой без засасывания

Проба воды для определения двуокиси углерода отбирается со всеми предосторожностями, исключающими ее потерю.

Если вода отбиралась пробоотборником, то склянку для титрования наполняют до метки 100 мл из пробоотборника через резиновую трубку, доходящую до дна склянки. Если проба отобрана с поверхности водоема ведром, то склянку наполняют водой точно до метки 100 мл с помощью сифона.

Отбор воды пипеткой без засасывания производят также с помощью сифона, при этом пипетка наполняется снизу (рис. 17). Некоторому объему воды дают стечь через верх пипетки, доводят уровень воды в ней до черты и выливают воду в колбу для титрования. Кончик пипетки при этом должен находиться все время ниже уровня воды в колбе.

Склянка для титрования закрывается резиновой пробкой с двумя отверстиями— для бюретки и для трубки с краном. Во время титрования кран, как правило, закрыт.

Для получения точных результатов производят два определения: первое ориентировочное и второе окончательное.

Ориентировочное определение. В склянку, содержащую 100 мл испытуемой воды, прибавляют 0,3—0,5 г мелкоистертой сегнетовой соли (или 1 мл 30% раствора ее) и 1 мл 0,1% спиртового раствора фенолфталеина и титруют 0,05 н. раствором NaOH ¹ до появления устойчивой слаборозовой окраски.

Окончательное определение. В склянку отмеривают 0,05 н. раствор NaOH в количестве, израсходованном на первое титрование, прибавляют 1 мл 30% раствора сегнетовой соли, 100 мл воды, 1 мл 0,1% раствора фенолфталеина и дотитровывают 0,05 н. раствором NaOH до слаборозовой окраски, не исчезающей в течение 5 мин.

¹ Нормальность раствора едкого натра устанавливается по фенолфталеину.

Содержание двуокиси углерода X вычисляют по формуле

$$X = \frac{V(0,05 \cdot 41 \cdot 1000)}{V_1} \text{ мг/л}$$

где V — объем 0,05 н. раствора NaOH , израсходованный на определение двуокиси углерода, мл;

V_1 — объем анализируемой воды, мл;

41 — количество двуокиси углерода, отвечающее 1 мл нормального раствора NaOH , мг.

2. ГАЗОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Метод основан на связывании двуокиси углерода и иона HCO_3^- гидратом окиси бария с последующим разложением образовавшегося карбоната соляной кислотой и измерении объема выделившегося углекислого газа.

Определение производится в приборе (рис. 18), который состоит из банки 1 емкостью 200—250 мл, измерительного стеклянного цилиндра 2, буферного резервуара 3 и реакционного сосуда 4 объемом 15 мл с меткой на 10 мл, имеющего отверстие для наполнения соляной кислотой.

На сосудик 4 надевается резиновая пробка, которая герметически соединяет его с банкой 1. Верхняя часть сосуда соединена резиновой трубкой с нижним концом трубки, впаянной внутрь измерительного цилиндра 2.

Калибровка прибора. Измерительный цилиндр 2 наполняют насыщенным раствором хлорида натрия¹, следя при этом за тем, чтобы в нем, а также в наружной трубке не осталось пузырьков воздуха. В банку прибора вносят 400 мг мелкоизмельченного химически чистого карбоната кальция² и вливают 150 мл дистиллированной воды. Реакционный сосудик наполняют из пипетки соляной кислотой (2:1) до метки, обтирают фильтровальной бумагой, осторожно вставляют в банку прибора и плотно закрепляют в горле банки с помощью надстой на него резиновой пробки.

Проверяют герметичность прибора, наблюдая за уровнем раствора в наружной трубке цилиндра. Если в течение нескольких минут уровень не будет снижаться, можно считать, что прибор достаточно герметичен. В противном случае пробку прижимают плотнее или заменяют резиновую трубку.

Из цилиндра по каплям спускают раствор хлорида натрия до совпадения уровней жидкости в цилиндре и наружной трубке. Записывают высоту уровня жидкости в цилиндре по верхнему мениску. Наклоняя сосудик, выливают в колбу небольшое количество соляной кислоты, после чего колбу встряхивают. Образующийся углекис-

¹ Раствор хлорида натрия должен быть насыщен углекислым газом. Для этого перед калибровкой разлагают соляной кислотой в банке 1 примерно 300—400 мг CaCO_3 способом, описанным ниже.

² При применении продажного препарата карбоната кальция необходимо проверить содержание в нем двуокиси углерода весовым методом.

кислый газ вытесняет часть раствора хлорида натрия в наружную трубку и буферный резервуар.

Раствор хлорида натрия спускают через кран, пока уровни растворов в наружной трубке и в цилиндре вновь не сравняются.

Операции выливания соляной кислоты сосудика в банку прибора и спускания раствора хлорида натрия продолжают до тех пор, пока карбонат кальция не разложится и уровень раствора в измерительном цилиндре не перестанет снижаться. После этого отмечают высоту уровня жидкости в цилиндре также по верхнему мениску.

Калибровку прибора повторяют с навеской карбоната кальция в 200 мг и 100 мг. Вычисляют цену одного деления шкалы прибора, т. е. определяют, какому числу миллиграммов углекислого газа соответствует 1 мм шкалы.

Цену деления A вычисляют до второго десятичного знака по формуле

$$A = \frac{a}{h}$$

где a — количество углекислого газа во взятой навеске карбоната кальция, мг;

h — разность между начальной и конечной высотами раствора в приборе, мм.

Ход анализа. Определение производят из специально набранной у водоема пробы воды (стр. 877).

Колбу с пробой воды взвешивают и добавляют в нее до метки дистиллированную воду, лишенную двуокиси углерода. В реакционный сосудик наливают соляную кислоту (2:1), колбу соединяют с прибором и далее выполняют операции, описанные выше («Калибровка прибора»).

Содержание свободной двуокиси углерода X вычисляют по формуле

$$X = \frac{1000hA}{a} - (B-4) \text{ мг/кг}$$

где a — вес воды, взятой для определения, г;

h — разность между начальной и конечной высотами раствора в приборе, мм;

A — цена одного деления прибора, мг CO_2 ;

B — число миллиграмм-эквивалентов иона HCO_3^- в 1 кг воды.

Рис. 18. Прибор для газометрического определения двуокиси углерода

Примечание. Содержание свободной двуокиси углерода более точно вычисляют путем приведения объема, выраженного величиной h , к нормальным

условиям (h_0) по формуле

$$h_0 = \frac{hp 273}{760(t + 273)}$$

где h — разность между начальной и конечной высотами раствора в приборе, мм;
 p — атмосферное давление в момент работы прибора, мм;
 t — температура воздуха лаборатории, °C.

В формулы, по которым вычисляют содержание свободной двуокиси углерода в чисте деления прибора, вместо h вводят h_0 .

3. ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

Определение производят из специально взятой пробы (стр. 877) путем разложения образовавшегося карбоната бария соляной кислотой и поглощения выделившегося при этом углекислого газа натронной известью или едкими щелочами. Определение производят так, как описано на стр. 124.

Содержание свободной двуокиси углерода X рассчитывают по формуле

$$X = B - b \, 0.7212 \, \mu\text{Z}/\text{Å}$$

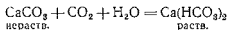
где B — общее количество двуокси углерода и гидрокарбонат-иона, мг/л

b — содержание гидрокарбонат-иона, мг/л;

0,7212 — множитель для перевода гидрокарбонат-иона в двуокись углерода.

IX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АГРЕССИВНОЙ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Агрессивной двуокисью углерода называется та часть свободной двуокиси углерода, которая обладает способностью растворять карбонатные породы.



Агрессивная двуокись углерода является избыточной по отношению к той части двуокиси углерода, которая находится в равновесии с содержащимися в воде ионами HCO_3^- .

Метод определения агрессивной двуокиси углерода основан на титровании общей щелочности воды до и после встряхивания с измельченным карбонатом кальция; по существу он дает величину, характеризующую дефицит насыщения воды карбонатом кальция. Эта величина имеет большое практическое значение, так как является основой для оценки агрессивности воды по отношению к бетону.

Результаты определения агрессивности воды выражают не только содержанием агрессивной двуокиси углерода, но и количеством карбоната кальция, растворяемым 1 л исследуемой воды.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АГРЕССИВНОЙ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

Специальную пробу воды для определения агрессивной двуокиси углерода, отобранную на месте (стр. 878), встряхивают в течение

12 час. на механической мешалке или оставляют стоять на неделю; в последнем случае пробу взмучивают несколько раз в день.

По окончании операции «насыщения» часть воды отфильтровывают через сухой фильтр, отбирают пипеткой 50 мл прозрачного фильтрата и определяют в нем общую щелочность титрованием 0,1 н. раствором HCl (стр. 974). Одновременно определяют щелочность этой же воды, не взаимодействовавшей с карбонатом кальция.

Содержание агрессивной двуокиси углерода X вычисляют по формуле

$$X = (V - V_1) N 22 \cdot 20 \text{ мг/л}$$

где V — объем соляной кислоты нормальности N , израсходованный на титрование щелочности в 50 мл воды после взбалтывания ее с карбонатом кальция, мл;

V_1 — объем соляной кислоты нормальности N , израсходованный на титрование щелочности в 50 мл воды, не взаимодействовавшей с карбонатом кальция, мл;

22 — количество двуокиси углерода, отвечающее 1 мл 1 н. раствора HCl , мг. Если V оказывается равным V_1 или меньше его, это значит, что исследуемая вода не обладает способностью растворять карбонат кальция.

Содержание карбоната кальция X_1 , растворимого 1 л испытуемой воды, вычисляют по формуле

$$X_1 = X 2,273 \text{ мг/л.}$$

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АГРЕССИВНОЙ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА РАСЧЕТНЫМ ПУТЕМ

Определение агрессивной двуокиси углерода производят с помощью табл. 21 следующим образом. Складывают найденные количества свободной и связанной CO_2 (последнюю получают путем умножения числа миллиграмм-эквивалентов HCO_3^- на 22). Сумму находят в графе А; цифра рядом в графе Б дает сумму связанной и агрессивной CO_2 . Вычитая из последней величины найденное количество связанной CO_2 , получают количество агрессивной CO_2 .

Пример. Содержание свободной CO_2 — 60 мг/л; содержание иона HCO_3^- — 277 мг/л = 4,55 мг-эква. Содержание связанной CO_2 — $4,55 \times 22 = 100$ мг/л. Сумма свободной и связанной CO_2 — 160 мг/л; находим эту цифру по табл. 21 в графе А. Ей соответствует в графе Б цифра 118,1. Получаем количество агрессивной двуокиси углерода

$$118,1 - 100 = 18,1 \text{ мг/л}$$

Х. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА, РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ

В щелочном растворе гидрат закиси марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окисляется кислородом с образованием двуокиси марганца. Последняя окисляет соляную кислоту, выделяя свободный хлор. В присутствии иодида калия хлор вытесняет эквивалентное количество иода, который оттитровывается раствором тиосульфата натрия.

Ход анализа. В пробу воды для определения кислорода, отобранную на месте (стр. 879), прибавляют 5 мл HCl (2:1) и, закрыв

склянку, взбалтывают. Жидкость, окрашенную в желтый цвет (от выделившегося иода), переливают в коническую колбу и титруют иод 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до слабожелтой окраски. Затем прибавляют 1 мл 1% раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания.

Содержание кислорода X вычисляют по формуле

$$X = \frac{VN_8 \cdot 1000}{V_1 - V_2} \text{ мг/л}$$

где V — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл;

N — нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

V_1 — объем пробы воды, мл;

V_2 — объем прибавленных реактивов ($\text{MnCl}_2 + \text{NaOH} + \text{KJ}$), мл;

8 — количество кислорода, отвечающее 1 мл 1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мг.

Наряду с полученным результатом отмечают температуру воды при взятии пробы. Результаты следует сравнить с таблицей растворимости кислорода в воде при различных температурах и атмосферном давлении (табл. 22). Содержание растворенного кислорода в исследуемой воде не может превышать указанных в таблице величин.

Для пересчета веса кислорода (в мг) на объем (в мл) приведенные в табл. 22 величины умножают на 0,7.

ТАБЛИЦА 22

Растворимость кислорода в воде при различных температурах и давлении 760 мм (мг/л)

°C	мг/л	°C	мг/л	°C	мг/л
0,0	14,70	10,5	11,35	20,5	9,31
0,5	14,50	11,0	11,23	21,0	9,23
1,0	14,30	11,5	11,11	21,5	9,14
1,5	14,11	12,0	10,99	22,0	9,06
2,0	13,92	12,5	10,87	22,5	8,98
2,5	13,74	13,0	10,76	23,0	8,91
3,0	13,56	13,5	10,65	23,5	8,83
3,5	13,39	14,0	10,54	24,0	8,76
4,0	13,22	14,5	10,43	24,5	8,69
4,5	13,05	15,0	10,33	25,0	8,62
5,0	12,89	15,5	10,23	25,5	8,55
5,5	12,73	16,0	10,13	26,0	8,48
6,0	12,58	16,5	10,03	26,5	8,41
6,5	12,43	17,0	9,93	27,0	8,35
7,0	12,29	17,5	9,83	27,5	8,28
7,5	12,14	18,0	9,74	28,0	8,22
8,0	12,00	18,5	9,65	28,5	8,16
8,5	11,86	19,0	9,56	29,0	8,10
9,0	11,73	19,5	9,47	29,5	8,04
9,5	11,60	20,0	9,39	30,0	7,98
10,0	11,47				

XI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ H_2S , HS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-}

В природных водах наряду со свободным сероводородом могут присутствовать гидросульфид-ион, тиосульфат- и сульфит-ионы. Содержание последних двух ионов невелико, и при обычных анализах определение их не производится. Содержание гидросульфид-иона может колебаться в широких пределах.

Содержание свободного сероводорода обычно определяют расчетным путем по формуле Ауэрбаха, основанной на совместном рассмотрении сульфидного и карбонатного щелочно-кислотных равновесий. Примерное содержание в воде сероводорода и сульфид-иона, зная их общее содержание, можно рассчитать по таблице зависимости концентрации свободного сероводорода от величины pH [29].

Общее содержание соединений серы, окисляемых иодом ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$), определяют объемным иодометрическим методом непосредственно на месте взятия пробы. Общее содержание сероводорода и сульфид-иона определяют из специально взятой для этой цели пробы (стр. 878). Образующийся сульфид кадмия разлагается кислотой, и выделяющийся сероводород поглощается титрованным раствором иода.

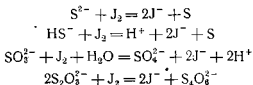
Тиосульфат- и сульфит-ионы определяются по методу Куртенакера, описанному на стр. 925.

1. КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА

Присутствие сероводорода устанавливают по свойственному этому газу запаху или с помощью реактивной бумажки, пропитанной насыщенным раствором ацетата свинца. Реактивная бумажка, смоченная дистиллированной водой, помещенная над испытуемой водой, содержащей сероводород, чернеет вследствие образования сульфида свинца.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ, ОКИСЛЯЕМЫХ ИОДОМ

При действии раствора иода на связанный и свободный сероводород и соли сернистой и тиосерной кислот происходит окисление последних



Вследствие летучести свободного сероводорода производят два определения: ориентировочное и точное.

Ориентировочное определение. В склянку (350—400 мл) с притертой пробкой всыпают 1—2 г KJ, растворяют его в небольшом объеме дистиллированной воды и вливают туда отмеренный объем (100—200 мл) исследуемой воды из источника. Затем прибавляют 1 мл 1% раствора крахмала и титруют, в зависимости от предполагаемого содержания сероводорода, 0,01 н. или 0,05 н. раствором J_2 до появления голубой окраски, не исчезающей при энергичном встряхивании.

Точное определение. В склянку с притертой пробкой вносят 1—2 г KJ, растворяют его в небольшом объеме дистиллированной воды и отмеривают из бюретки 0,01 н. раствора J_2 на 0,5—1 мл больше, чем было израсходовано на ориентировочное титрование. Сразу же вливают отмеренный объем испытуемой воды, прибавляют 1 мл 1% крахмала, тщательно взбалтывают, закрыв склянку притертой пробкой, и оттитровывают избыток иода 0,01 н. раствором $Na_2S_2O_3$.

Общее содержание соединений серы X, окисляемых иодом, выраженное по сероводороду, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(VN - V_1N_1) 17 \cdot 1000}{V_2} \text{ мг/л}$$

где V — объем прибавленного раствора иода, мл;

N — нормальность раствора иода;

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование избытка раствора иода, мл;

N_1 — нормальность раствора тиосульфата натрия;

V_2 — объем исследуемой воды, мл;

17 — количество сероводорода, отвечающее 1 мл 1 н. раствора J_2 , мг.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА И ГИДРОСУЛЬФИД-ИОНА В СПЕЦИАЛЬНО ВЗЯТОЙ ПРОБЕ

Специально взятая на месте проба (стр. 878) включает всю имевшуюся в воде сульфидную серу в виде осадка сульфида кадмия. Сероводород, выделяющийся при разложении сульфида кадмия кислотой, определяют иодометрическим методом.

Ход анализа. Взвешивают склянку с зарядкой, взятой на месте. После того как осадок хорошо отстоится, сливают сифоном прозрачный слой жидкости и переносят осадок (с остатками жидкости) в колбу прибора для определения сероводорода.

Если при перенесении осадка в колбе для разложения оказалось много жидкости и для прибавления соляной кислоты не остается места, необходимо после отстаивания слить сифоном прозрачный слой жидкости. Описание прибора и техника определения приведены на стр. 185.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} и $(\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-)$ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Метод основан на связывании сероводорода и сульфид-иона солями цинка, а сульфит-иона — формальдегидом с последующим нодометрическим определением. Всего производится три титрования.

1. В 100 мл воды определяют общее содержание $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$, как указано на стр. 923.

2. В мерную колбу объемом 250 мл вливают 12—13 мл чистого глицерина, 20—25 мл свежеприготовленной кашицы карбоната цинка¹ и 200 мл испытуемой воды. Колбу доливают до метки 5% раствором глицерина, взбалтывают и дают постоять 10 мин. При этом сульфид- и гидросульфид-ионы связываются карбонатом цинка



Раствор фильтруют через сухие фильтры в две колбы емкостью 100 мл каждая.

К первой порции фильтрата (100 мл) прибавляют 1—2 г KJ, 4 мл 50% раствора CH_3COOH , 1 мл 1% раствора крахмала и титруют $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-})$ 0,01 н. раствором J_2 .

3. Ко второй порции фильтрата прибавляют 2 мл 40% раствора формалина (для связывания SO_3^{2-}), 3 мл 50% раствора CH_3COOH , 1—2 г KJ, 1 мл 1% раствора крахмала и титруют $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,01 н. раствором J_2 .

Расчет производят по формулам

$$X_1 = \frac{VN_{112,14} \cdot 1000}{80}$$

$$X_2 = \frac{(V_1N - VN) 40,01 \cdot 1000}{80}$$

$$X_3 = \left(\frac{V_2N \cdot 1000}{100} - \frac{V_1N \cdot 1000}{80} \right) 17$$

где X_1 — количество $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, мг/л воды;

X_2 — количество SO_3^{2-} , мг/л воды;

X_3 — количество $(\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-)$, мг/л воды;

V — объем раствора ноды нормальности N , израсходованный на определение $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в 80 мл воды, мл;

V_1 — объем раствора ноды нормальности N , израсходованный на определение $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-})$ в 80 мл воды, мл;

V_2 — объем раствора ноды нормальности N , израсходованный на титрование $(\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-})$ в 100 мл воды, мл.

112,14 — количество $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, отвечающее 1 мл 1 н. раствора J_2 , мг;

40,01 — количество SO_3^{2-} , отвечающее 1 мл 1 н. раствора J_2 , мг;

17 — количество H_2S , отвечающее 1 мл 1 н. раствора J_2 , мг.

¹ Кашицу карбоната цинка получают смешением равных объемов 15% раствора ZnSO_4 и 16% раствора Na_2CO_3 . Кашица должна иметь щелочную реакцию по фенолфталеину.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА И ГИДРОСУЛЬФИД-ИОНА РАСЧЕТОМ ПО ФОРМУЛЕ АУЭРБАХА

Чтобы определить, какая часть сероводорода находится в свободном состоянии и какая в связанном, зная их общее содержание, пользуются формулой, предложенной Ауэрбахом,¹

$$[H_2S] = \frac{1,82S + C - 0,82B \pm \sqrt{(1,82S + C - 0,82B)^2 - 3,28S(S + C - B)}}{1,64}$$

где $[H_2S]$ — концентрация свободного сероводорода, ммоль/л;

S — общее количество сероводорода ($H_2S + HS^-$), ммоль/л;

C — общее количество $CO_2 + HCO_3^-$, ммоль/л;

B — общая щелочность, мг-экв/л.

Пример расчета. 1. Общее количество сероводорода ($H_2S + HS^-$), определенное титрованием раствором йода (стр. 923), равно 86,6 мг/л = 2,54 ммоль/л = S .

2. Общее количество CO_2 , определенное по методу, описанному на стр. 917—919, равно 290 мг/л = 6,59 ммоль/л = C .

3. Общая щелочность, определенная по методу, описанному на стр. 974, равна 5,82 мг-экв/л = B .

Подставляя в формулу Ауэрбаха значения S , C и B , получаем

$$\begin{aligned} [H_2S] &= \frac{1,82 \cdot 2,54 + 6,59 - 0,82 \cdot 5,82 \pm \sqrt{(1,82 \cdot 2,54 + 6,59 - 0,82 \cdot 5,82)^2 - 3,28 \cdot 2,54(2,54 + 6,59 - 5,82)}}{1,64} \\ &= \frac{6,441 \pm \sqrt{13,92}}{1,64} = 1,65 \text{ ммоль/л} \end{aligned}$$

Так как общее количество сероводорода S равно 2,54 ммоль/л, то содержание связанного сероводорода и гидросульфид-иона (HS^-) равно

$$2,54 - 1,65 = 0,89 \text{ ммоль/л или } 0,89 \text{ мг-экв/л}$$

Общая щелочность B отвечает сумме миллиграмм-эквивалентов связанного сероводорода и связанной угольной кислоты. Отсюда находим содержание HCO_3^-

$$[HCO_3^-] = 5,82 - 0,89 = 4,93 \text{ ммоль/л или } 4,93 \text{ мг-экв/л}$$

Содержание свободной CO_2 равно

$$[CO_2] = 6,59 - 4,93 = 1,66 \text{ ммоль/л}$$

6. ОРИЕНТИРОВОЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА И ГИДРОСУЛЬФИД-ИОНА ПО ВЕЛИЧИНЕ pH

Зная общее содержание свободного и связанного сероводорода, можно по величине pH испытуемой воды с помощью табл. 23 судить об их примерном соотношении.

¹ Величины коэффициентов, входящих в формулу, соответствуют значениям константы диссоциации $H_2S = K_3 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ и константы диссоциации $H_2CO_3 = K_5 = 3,0 \cdot 10^{-7}$.

ТАБЛИЦА 23

Зависимость между величиной pH и содержанием свободного сероводорода

pH	Свободный сероводород, % к общему содержанию	pH	Свободный сероводород, % к общему содержанию	pH	Свободный сероводород, % к общему содержанию
5,0	100	6,9	68	8,0	15
5,5	97	7,0	64	8,1	12
6,0	95	7,1	60	8,2	9
6,1	93	7,2	55	8,3	7
6,2	91	7,3	50	8,4	5
6,3	89	7,4	45	8,5	4
6,4	86	7,5	40	8,7	3
6,5	83	7,6	35	9,0	2
6,6	80	7,7	30	9,5	1
6,7	76	7,8	25	9,9	0
6,8	72	7,9	20		

XII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА

Определение сухого остатка в гидрохимическом анализе имеет большое практическое значение. Эта величина позволяет не только характеризовать общую минерализацию воды, но и контролировать качество выполненного анализа, так как при правильно выполненном анализе общее содержание найденных веществ должно быть близко к величине сухого остатка.

Во всех водах, кроме купоросных, сухой остаток получается выпариванием воды с содой. В купоросных водах сухой остаток получается выпариванием с серной кислотой. Объем воды на определение берется с таким расчетом, чтобы вес сухого остатка составлял не менее 50 мг и не более 500 мг.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА С СОДОЙ

Определение сухого остатка простым выпариванием воды и последующим высушиванием при 105—110° дает неудовлетворительные результаты вследствие гидролиза и гигроскопичности хлоридов магния и кальция и трудной отдачи кристаллизационной воды сульфатами кальция и магния.

Эти недостатки устраняются прибавлением к выпариваемой воде навески химически чистого карбоната натрия. При этом хлориды и сульфаты кальция и магния переходят в карбонаты и полное обезвоживание сухого остатка легко достигается.

Ход анализа. Отмеренный объем отфильтрованной воды выпаривают досуха на водяной бане в фарфоровой (или платиновой) чашке, предварительно взвешенной с 0,2—0,4 г Na_2CO_3 .

Полученный сухой остаток на некоторое время оставляют подсушиваться на водяной бане, после чего чашку накрывают часовым стеклом и помешают в термостат (температуру которого постепенно повышают до 150—180°) на 2—3 часа. После охлаждения в эксикаторе чашку взвешивают и снова помешают в термостат на 1 час. При вторичном взвешивании, ввиду некоторой гигроскопичности осадка, рекомендуется сначала поставить на весы разновес, отвечающий первому взвешиванию, а потом уже чашку с осадком. Если разность между двумя взвешиваниями не будет превышать $\pm 0,001$ г, определение сухого остатка можно считать законченным; в противном случае операцию высушивания следует повторить.

Разность в весе между чашкой с сухим остатком и чашкой с содой равна весу сухого остатка во взятом для определения объеме воды.

Полученный таким образом сухой остаток в подавляющем большинстве случаев довольно близок к общему содержанию минеральных составных частей воды, найденных анализом. Обычно это расхождение не превышает нескольких процентов. Большее расхождение указывает на ошибку в анализе, на большое количество органических веществ или, наконец, на содержание в воде каких-либо компонентов помимо определявшихся при анализе.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА ВЫПАРИВАНИЕМ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Определение сухого остатка в природных водах выпариванием с серной кислотой основано на переводе всех солей, растворенных в воде, в сульфаты (железа, алюминия и др.). При последующем удалении избытка серной кислоты и прокаливании сухого остатка до постоянного веса железо и алюминий будут взвешены в виде окислов — Fe_2O_3 и Al_2O_3 .

Однако определение сухого остатка этим методом в купоросных водах не дает удовлетворительных результатов, так как превращение значительных количеств сульфатов железа и алюминия в окислы требует продолжительного прокалывания и высокой температуры; при этих условиях возможно разложение других солей. Нами метод выделения сухого остатка был видоизменен [36]. Для удаления избытка серной кислоты высушивание ведется при 360—380°. В таком сульфатном сухом остатке железо и алюминий взвешиваются в виде сульфатов. При этом железо необходимо предварительно окислить до трехвалентного.

Ход анализа. Во взвешенную платиновую или фарфоровую чашку отмеривают такой объем воды, чтобы в нем содержалось не более 1 г солей, после чего прибавляют 1—2 мл 5% раствора перекиси водорода и закрывают чашку часовым стеклом. Когда прекратится бурное выделение кислорода, обмывают стекло дистилли-

рованной водой, прибавляют 1—2 мл H_2SO_4 (1:2) и выпаривают раствор на водяной бане до маслообразной консистенции.

Затем чашку переносят на асбестовую сетку и осторожно нагревают до полного прекращения выделения паров серной кислоты, после чего, снова смочив сухой остаток концентрированной серной кислотой, вторично нагревают на асбестовой сетке до прекращения выделения паров серной кислоты. Последняя операция необходима для перевода основного сульфата окисного железа в среднюю соль. После вторичной обработки серной кислотой сухой остаток нагревают в термостате при 360—380° в течение 1,5—2 час. Полученный сухой остаток содержит все металлы, находящиеся в воде, в виде сульфатов, причем железо в виде сульфата окиси, а натрий в виде бисульфата.

В целях контроля анализа результаты, полученные экспериментально, сравнивают с результатами вычисления содержания сульфатного сухого остатка путем соединения всех найденных катионов в воде с эквивалентным количеством сульфат-иона, учитывая, что железо в сульфатном сухом остатке находится в окисной форме. Пример контроля результатов анализа описан на стр. 1028.

XIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Определение кремневой кислоты в природных водах может быть выполнено весовым (при большом содержании) или колориметрическим методом.

I. ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Кремневая кислота определяется из сухого остатка. Если определение последнего производилось в платиновой чашке и в исследуемой воде содержались нитраты, то для определения кремневой кислоты следует выпарить отдельную пробу воды в фарфоровой чашке (в платиновой чашке при обработке сухого остатка соляной кислотой в присутствии нитратов образующийся хлор растворяет платину). Если определение сухого остатка производилось в фарфоровой чашке с содой, то для определения кремневой кислоты следует выпаривать отдельную пробу воды без соды, так как сода может образовать с фарфором чашки растворимый силикат.

Ход анализа. В фарфоровой чашке на водяной бане почти досуха выпаривают 250—500 мл испытуемой воды. Затем чашку накрывают часовым стеклом и через носик ее понемногу вводят с помощью пипетки соляную кислоту (1:1) до прекращения выделения углекислого газа. После этого внутреннюю сторону стекла обмывают водой, выпаривают раствор на водяной бане досуха и оставляют сухой остаток на кипящей бане на два часа. Высушенный остаток обрабатывают 10 мл HCl (1:1), накрывают часовым стеклом и оставляют на 10 мин., после чего, прибавив горячую дистиллирован-

ную воду, фильтруют раствор через небольшой беззольный фильтр. Остаток промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой, и затем горячей водой до отрицательной реакции на хлориды. Фильтр с осадком переносят во взвешенный платиновый тигель, озоляют и прокаливают на сильном огне до постоянного веса.

Разница в весе между тиглем с остатком и пустым тиглем равна весу двуокиси кремния во взятой для анализа пробе воды.

Проверку двуокиси кремния на чистоту производят путем прибавления к остатку 1—2 капель дистиллированной воды, 1—2 капель H_2SO_4 (1:1) и 1 мл HF .

Содержимое тигля выпаривают на электрической плитке. Остаток прокаливают несколько минут на сильной горелке и взвешивают. Вес остатка вычитают из ранее найденного веса двуокиси кремния.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

При действии молибденовой кислоты на раствор кремневой кислоты образуется кремнемолибденовая кислота $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, водные растворы которой окрашены в желтый цвет. Полученная окраска сравнивается со стандартным раствором хромата калия, цвет которого соответствует цвету раствора кремнемолибденовой кислоты [15, 50].

Метод дает удовлетворительные результаты при содержаниях кремневой кислоты порядка 1—50 мг/л.

При одновременном присутствии фосфорной кислоты, мешающей данному определению, необходимо вводить поправку путем вычитания из найденного содержания двуокиси кремния 0,5 мг на каждый миллиграмм P_2O_5 .

Содержание железа до 20 мг/л не мешает определению. Присутствие других катионов и анионов, обычно содержащихся в природных водах, на результатах определения не отражается.

Обесцвечивание окрашенных вод при определении в них кремневой кислоты производят коллоидным осадком фосфата кальция, не адсорбирующим кремневую кислоту. Обесцвечивание производят следующим образом. К 100 мл испытуемой воды, налитой в мерную колбу емкостью 200 мл, прибавляют 1 мл 2,5% раствора Na_2HPO_4 , 1 мл 10% раствора CaCl_2 и 1 мл 2,5% раствора NH_4OH . Раствор доводят до 200 мл и после перемешивания оставляют на 20 мин. В 100 мл фильтрата, отвечающих 50 мл испытуемой воды, определяют кремневую кислоту.

Если этим методом не удастся полностью достигнуть обесцвечивания воды, то можно дополнительно применить обработку окислителем, для чего 100 мл фильтрата нагревают до кипения, прибавляют несколько миллилитров HCl (1:1) и немного персульфата аммония. Раствор кипятят до обесцвечивания; если нужно, приба-

влияют еще персульфат аммония. После охлаждения раствора в нем определяют кремневую кислоту.

Ход анализа. В мерную колбу емкостью 100 мл вносят 50 мл испытуемой воды, прибавляют 5 мл 20% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 5 мл 10% раствора HCl и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. После перемешивания раствор оставляют на 10 мин. и затем уравнивают полученную окраску в колориметре или цилиндрах Генера со стандартным раствором хромата калия, для чего 10 мл последнего разбавляют в мерной колбе до 100 мл дистиллированной водой.

Содержание двуокиси кремния X вычисляют по формуле

$$X = \frac{h_{\text{ст}} V_{0.1} \cdot 1000}{h_x V_1} \text{ мг/л}$$

где $h_{\text{ст}}$ — высота слоя стандартного раствора, мм;

h_x — высота слоя испытуемого раствора, мм;

V — объем стандартного раствора, взятый для определения, мл;

V_1 — объем испытуемой воды, мл;

0,1 — количество SiO_2 , соответствующее 1 мл стандартного раствора, мг.

Переводный множитель SiO_2 в H_2SiO_3 — 1,300.

Если кремневую кислоту определяют в присутствии больших количеств железа и фосфора (в купоросных водах), то влияние их устраняют следующим способом [3]. К анализируемой пробе прибавляют ацетат натрия в количестве, требуемом для нейтрализации минеральной кислоты, и 2 мл 98% раствора CH_3COOH . Затем на каждые 5 мг SiO_2 прибавляют 10 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (в присутствии больших количеств фосфора количество молибдата соответственно увеличивают с таким расчетом, чтобы он был в избытке). Раствор нагревают до 50–60° в течение 5 мин и после охлаждения и разбавления прибавляют 1 мл H_3PO_4 (уд. вес 1,7); при этом желтый комплекс обесцвечивается, а выпавший осадок растворяется.

Присутствующее железо образует мало диссоциированный фосфат, не мешающий определению. Окрашенный раствор сразу сравнивают со стандартным. В этих условиях окраска в течение 30 мин. не ослабляется.

Приготовление стандартного раствора

0,530 г K_2CrO_4 растворяют в 1 л воды. 1 мл такого раствора по своей окраске отвечает 0,1 мг SiO_2 .

XIV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

В природных водах железо содержится в форме неорганических и органических закисных и окисных соединений. Окисное железо в природных водах содержится в небольших количествах, не превышающих нескольких миллиграммов на 1 л.

В гидрокарбонатножелезистых водах содержание закисного железа иногда доходит до нескольких десятков миллиграммов на 1 л.

В кислых купоросных водах содержание закисного и окисного железа может достигать нескольких граммов на 1 л.

Соединения закисного железа в природных водах неустойчивы вследствие легкости окисления и выпадения в виде гидроокисей $4\text{Fe}^{2+} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$. Вследствие этого закисное же-

железо должно определяться сразу же после отбора пробы из водосточника или из специальной зарядки, взятой на месте, в которой двувалентное железо стабилизировано одним из способов, описанных на стр. 879.

Малые количества закисного железа определяют в полевых походных условиях колориметрическим методом с сухой красной кровяной солью. В стационарных условиях применяют чувствительный колориметрический метод определения с 2,2-дипиридилем.

Большие количества закисного железа определяют объемным методом, титрованием 0,01 н. раствором KMnO_4 .

Окисное железо определяют сульфосалициловым или роданидным методом; первый из них является более точным, но менее чувствительным.

Общее содержание железа определяют сульфосалициловым или роданидным методом после разрушения органического вещества и окисления всех форм железа до окисного.

Определение общего содержания железа в водах, содержащих его в относительно больших количествах, может быть произведено прямым восстановлением амальгамой цинка или из выделенной суммы полуторных окислов объемным или колориметрическим методом.

1. ПОЛЕВОЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА С КРАСНОЙ КРОВЯНОЙ СОЛЬЮ

Раствор солей закисного железа при действии на него красной кровяной соли окрашивается в синий цвет вследствие образования турбуллевой сини.

Ход анализа. Исследуемую воду наливают в пробирку до метки 5 мл и прибавляют полную лопаточку гидросульфата калия и таб-

ТАБЛИЦА 24

Шкала для определения закисного железа

Цвет раствора	Содержание железа, мг/л
Светлосине-зеленый	1—6
Сине-зеленый	6—10
Синий	10—15
Темносиний	15—30

летку красной кровяной соли. Раствор взбалтывают и через 3 мин. колориметрируют, сравнивая в компараторе окраску испытуемого раствора со стандартной окрашенной шкалой на пленке (стр. 880).

Ориентировочное содержание закисного железа может быть определено с помощью табл. 24 при наблюдении окраски сбоку.

Если содержание закисного железа меньше 2 мг/л, к новой пробе воды добавляют несколько крупинок персульфата калия и производят определение по способу, описанному на стр. 933. Получаемые в этом случае данные указывают на общее содержание железа.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА С α, α' -ДИПИРИДИЛОМ

Метод основан на способности ионов двувалентного железа взаимодействовать в слабокислой среде с органическим основанием — α, α' -дипиридилем с образованием комплексного соединения, окрашенного в красный цвет.

Ход анализа. В один из цилиндров Генера отмеривают 50 мл воды, в другой — 5 мл стандартного раствора, содержащего в 1 мл 0,01 мг Fe. В каждый цилиндр прибавляют по 0,5 мл 0,5% раствора α, α' -дипиридила и дистиллированной воды до 100 мл. Растворы в цилиндрах перемешивают и спустя 30—40 мин. уравнивают окраски испытуемого и стандартного растворов.¹

Содержание закисного железа X вычисляют по формуле

$$X = \frac{h_{\text{ст}} V_{0,01} \cdot 1000}{h_{\text{р}} V_{\text{г}}} \text{ мг/л}$$

где $h_{\text{ст}}$ — высота слоя стандартного раствора, мм;

$h_{\text{р}}$ — высота слоя испытуемого раствора, мм;

V — объем стандартного раствора, мл;

$V_{\text{г}}$ — объем испытуемой воды, мл;

0,01 — содержание иона закисного железа в 1 мл стандартного раствора, мг.

Реактивы

1. *Стандартный раствор железа* 0,7022 г $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 2% растворе H_2SO_4 , переносят в мерную колбу емкостью 1 л и приливают кислоту до метки. 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг Fe.

Рабочий стандартный раствор готовят разведением основного в десять раз непосредственно перед употреблением. В качестве разбавителя используют 2% раствор H_2SO_4 .

2. *0,5% раствор α, α' -дипиридила.* Готовят растворением 0,5 г реактива в 100 мл 0,001 н. раствора HCl .

3. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

К 100—200 мл испытуемой воды (или отобранной на месте зарядки) прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и титруют 0,01 н. раствором KMnO_4 до появления не исчезающей слабоборозовой окраски.

1 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 соответствует 0,558 мг двувалентного железа

4. ПОЛЕВОЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ОКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

При действии роданида калия или аммония на раствор солей трехвалентного железа последний окрашивается в слабожелтовато-красный или яркокрасный цвет, в зависимости от содержания железа.

¹ Если содержание иона окисного железа в воде более 0,5 мг/л, то до прибавления раствора α, α' -дипиридила на каждые 10 мл испытуемой воды следует прибавить 3 капли 1% раствора NaF .

Ход анализа. Исследуемую воду наливают в пробирку до метки 5 мл, прибавляют полную стеклянную лопаточку гидросульфата калия и 0,5 мл 10% раствора KSCN. Раствор взбалтывают и через

ТАБЛИЦА 25

Шкала для определения окисного железа

Цвет раствора	Содержание железа мг/л
Едва слабожелто-розовый	0,05—0,1
Слабожелто-розовый	0,1—0,5
Желто-розовый	0,5—1,0
Желто-красный	1,0—2,0
Красный	более 2,0

3 мин. колориметрируют в компараторе, рассматривая окраску сверху и сравнивая ее со стандартной окраской шкалой на пленке (стр. 880).

Если окраска жидкости окажется интенсивнее самого яркого эталона, раствор колориметрируют, рассматривая окраску сбоку. В таких случаях полученный результат утраивают.

Ориентировочно содержание окисного железа может

быть определено с помощью табл. 25. Цвет раствора устанавливается наблюдением пробирки сверху вниз.

5. СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА ОКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

Сульфосалициловая кислота или сульфосалициловокислый натрий образуют с солями железа окрашенные комплексные соединения. В слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями трехвалентного железа, а в слабоаммиачной среде с солями трех- и двухвалентного железа.

Ход анализа. В цилиндр Генера вносят 50 мл исследуемой воды, добавляют 5 мл 10% раствора сульфосалициловой кислоты или сульфосалициловокислого натрия и 0,3 мл HCl (1:1). В другой цилиндр Генера отмеривают 3 мл стандартного раствора железа, содержащего в 1 мл 0,01 мг Fe, и столько же сульфосалициловой и соляной кислот. Растворы в обоих цилиндрах доводят дистиллированной водой до 100 мл и через 10 мин. уравнивают окраски стандартного и испытуемого растворов.

Содержание трехвалентного железа X вычисляют по формуле

$$X = \frac{0,01 V_{\text{ст}} 1000}{h_x V_1} \text{ мг/л}$$

где V — объем стандартного раствора, мл;
 V_1 — объем испытуемой воды, мл;
 $h_{\text{ст}}$ — высота столба стандартного раствора, мм;
 h_x — высота столба испытуемого раствора, мм;
 0,01 — количество железа в 1 мл стандартного раствора, мг.

Реактивы

1. *Стандартный раствор железа.* 0,8634 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде, а затем, в случае наличия мути, добавляют несколько капель соляной кислоты до получения прозрачного раствора и разбавляют дистиллированной водой до 1 л; 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг Fe.

Разбавлением основного раствора дистиллированной водой в 10 раз получают раствор, в 1 мл которого содержится 0,01 мг Fe.

2. *Сульфосалициловая кислота или сульфосалициловокислый натрий* — 10% водный раствор.

6. РОДАНИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА ОКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

Метод дает удовлетворительные результаты только при строгом соблюдении прописи. К испытуемому и стандартному растворам необходимо одновременно приливать одни и те же количества кислоты и роданида калия.

Ход анализа. К 50 мл исследуемой воды в цилиндре Генера прибавляют 5 мл HCl (1 : 1), 10 мл 10% раствора KSCN и доводят дистиллированной водой до 100 мл. Одновременно в другой цилиндр Генера отмеривают пипеткой 5 мл стандартного раствора железа (0,01 мг в 1 мл), прибавляют 5 мл HCl (1 : 1), 10 мл 10% раствора KSCN и доводят дистиллированной водой до 100 мл. Спустя 3 мин. уравнивают окраски стандартного и испытуемого растворов.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА

Для определения общего содержания железа в водах, не окрашенных органическими веществами, к 100 мл испытуемой воды прибавляют 5 мл HCl (1 : 1) и 0,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и выпаривают раствор до объема 50—60 мл. По охлаждении раствора определяют железо колориметрическим роданидным методом.

Для определения общего содержания железа в водах, окрашенных органическими веществами, необходимо последние разрушить. Разрушение можно произвести непосредственно в растворе или после его выпаривания прокаливанием сухого остатка.

В первом случае используют метод, описанный на стр. 1013. Во втором случае отмеривают в фарфоровую чашку 10—25 мл воды, прибавляют 5 мл 2% раствора H_2SO_4 , 1 мл 35% раствора NH_4NO_3 и выпаривают раствор досуха. Осторожно прокаливают сухой остаток до его побеления. Если при прокаливании осадка органические вещества полностью не сгорают, обработку осадка серной кислотой и нитратом аммония повторяют.

К прокаленному осадку прибавляют для его растворения 5 мл HCl (1 : 1) и затем 20—25 мл дистиллированной воды. Раствор переносят в цилиндр Генера и определяют окисное железо роданидным методом.

Количество железа, связанное с органическим веществом, и коллоидное железо находят по разности между общим содержанием железа и суммой закисного и окисного железа.

Содержание закисного железа может быть найдено по разности между общим содержанием железа и количеством окисного железа.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ АМАЛЬГАМОЙ ЦИНКА

Взятую на месте пробу для определения железа (стр. 879), переносят в прибор для восстановления (стр. 750), прибавляют 100 г амальгамы цинка, взбалтывают в течение 2—5 мин., после чего отделяют амальгаму и раствор титруют 0,01 н. раствором KMnO_4 .

Приготовление амальгамы цинка

В фарфоровой чашке на водяной бане нагревают 3 г гранулированного Zn и 100 г H_2S с небольшим количеством разбавленной серной кислоты. Охлаждают, промывают амальгаму водой и отделяют от непрореагировавшего цинка в делительной воронке. Амальгама может служить для нескольких повторных определений.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ И СОДЕРЖАНИЯ В НИХ ЖЕЛЕЗА

К части зарядки с серной кислотой, взятой на месте для определения железа, прибавляют 1 мл 35% раствора NH_4NO_3 , переносят в фарфоровую чашку и выпаривают почти досуха. Затем нагревают на асбестовой сетке до полного удаления серной кислоты. В сухом остатке отделяют кремневую кислоту обычным путем (стр. 929). Фильтрат нагревают до кипения, прибавляют к нему несколько капель метилового оранжевого и по каплям 2,5% раствор NH_4OH до перехода цвета раствора из красного в желтый (до слабого запаха аммиака). Затем раствор снова нагревают до кипения и фильтруют через небольшой быстро фильтрующий беззольный фильтр. Осадок на фильтре промывают 2% горячим раствором NH_4NO_3 , содержащим немного аммиака, до отрицательной реакции на хлор-ион. Фильтр с осадком переносят во взвешенный тигель, озоляют и прокалывают до постоянного веса. Разность в весе тигля с осадком и пустого тигля дает вес полуторных окислов.

Для определения железа полуторные окислы сплавляют с персульфатом калия. Сплав растворяют в воде, подкисленной серной кислотой. Если содержание железа велико, его восстанавливают амальгамой цинка и титруют 0,05 н. раствором KMnO_4 ; если содержание железа мало, его определяют колориметрическим методом.

XV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА АЛЮМИНИЯ

Природные воды содержат весьма небольшие количества алюминия. Исключение составляют купоросные воды; в них алюминий определяется по разности из суммы полуторных окислов.

Определение малых количеств алюминия производят колориметрическим методом с помощью алюминона [23]. Колориметрическому определению алюминия с алюминоном препятствует железо, которое должно быть предварительно отделено в виде роданида экстрагированием смесью равных объемов эфира и амилового спирта. На определение алюминия с алюминоном сильно влияет количество вводимых реактивов, алюминона, температура и объем раствора. Поэтому необходимо строго соблюдать принятые условия приготовления окрашенных растворов для получения сравнимых результатов. В определяемом объеме должно содержаться 0,01—0,05 мг Al. При больших содержаниях алюминия раствор соответственно разбавляют.

Ход анализа. Отмеривают 10 мл воды в делительную воронку емкостью 25 мл, прибавляют 1—2 капли конц. HCl, 1 мл 10% раствора KSCN и 5 мл эфирно-амиловой смеси. Жидкость в воронке взбалтывают и отделяют водный слой. Экстракцию железа повторяют до тех пор, пока водный раствор и амилово-эфирный слой не станут бесцветными.

Бесцветный водный раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, нейтрализуют его едким натром (по фенолфталеину до слаборозовой окраски) и разбавляют водой до 20—25 мл. Затем прибавляют 5 мл 1 н. раствора HCl, 5 мл 3 н. раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 2,5 мл 0,1% раствора алюминона. Через 20 мин. прибавляют 0,5 мл 5 н. раствора NH_4OH , 0,5 мл 5 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и дестилированную воду до метки.

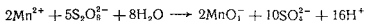
Окраски сравнивают визуально с серией стандартных растворов или в фотоколориметре. В последнем случае применяют зеленый светофильтр. Шкалу стандартных растворов готовят в тех же условиях.

Алюминий определяют в холостой пробе со всеми применяющимися реактивами и затем вносят соответствующую поправку.

XVI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА МАРГАНЦА

Содержание марганца в природных водах обычно не превосходит нескольких миллиграммов в 1 л. Для определения таких количеств применяется колориметрический метод, дающий достаточно удовлетворительные результаты. Чувствительность метода — 0,01 мг Mn в 100 мл раствора.

Метод основан на окислении двухвалентного марганца персульфатом аммония в присутствии катализатора — нитрата серебра — до иона MnO_4^- .



Ход анализа. 100—150 мл испытуемой воды подкисляют несколькими миллилитрами серной кислоты (1 : 2) и выпаривают сначала на водяной бане, а затем на плитке для полного удаления

кислоты. Сухой остаток смачивают небольшим количеством воды, прибавляют несколько миллилитров концентрированной азотной кислоты и вновь выпаривают досуха.

К сухому остатку прибавляют 5 мл конц. HNO_3 , 10 мл горячей воды, несколько миллилитров 0,1 н. AgNO_3 , 0,2 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и нагревают раствор. Появление розовой окраски указывает на присутствие марганца. Раствор нагревают до тех пор, пока интенсивность окраски не перестанет увеличиваться.

После охлаждения раствора сравнивают его окраску с окраской стандартного раствора в цилиндрах Генера, фотоколориметре или колориметре. В качестве стандартного раствора берут 0,01 н. раствор KMnO_4 .

Применяют также способ колориметрического титрования. Для этого испытуемый раствор, содержащий ион MnO^+ , переносят в стакан и в другой такой же стакан прибавляют дистиллированную воду в объеме, равном объему испытуемого раствора. Поставив оба стакана рядом на белую бумагу, приливают в стакан с водой из бюретки 0,01 н. или 0,05 н. раствор KMnO_4 , пока окраска в обоих стаканах не станет одинаковой.

По объему израсходованного раствора перманганата калия вычисляют содержание марганца в испытуемой воде. 1 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 соответствует 0,11 мг Mn^{2+} .

XVII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, ВИСМУТА, ЦИНКА, СВИНЦА, КАДМИЯ, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И МОЛИБДЕНА

В природных водах, за исключением купоросных, медь, цинк и другие тяжелые металлы содержатся в очень малых количествах.

Точное определение малых количеств этих металлов возможно с помощью полярографических методов. Однако даже относительно высокая чувствительность полярографических методов, позволяющая определить концентрации вещества в растворах порядка 10^{-5} — 10^{-6} м., не дает возможности количественно определить эти металлы в природных водах без предварительного их обогащения.

Ниже описываются два метода полярографического определения малых количеств тяжелых металлов в природных водах. Один из них [42, 43, 45] основан на предварительном выделении металлов с помощью дитизона, образующего с металлами окрашенные внутрикомплексные соединения, хорошо растворимые в четыреххлористом углероде. Этот метод позволяет количественно отделить медь и висмут от цинка, свинца и кадмия или медь от висмута, цинка, свинца и кадмия.

Другой метод [31, 32] основан на предварительном осаждении металлов рубановодородной кислотой в присутствии лимонной кислоты. Он позволяет отделить кобальт от меди, никеля, кадмия и цинка.

Помимо полярографических методов применяют менее точные, но более быстрые колориметрические методы, основанные на выделении дитизонатов тяжелых металлов.

Медь можно определить с помощью диэтилдитиокарбамата натрия. Никель определяют весовым или колориметрическим методом с диметилглиоксимом (стр. 406).

Разработанный нами метод [58], при условии предварительного обогащения активированным углем, позволяет определить молибден при его содержании 0,5 γ в литре.

Тяжелые металлы в купоросных водах определяют методами, описанными в разделах, посвященных анализу руд.

Общее содержание металлов в полевых условиях может быть также установлено дитизоновым методом.

1. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, ВИСМУТА, СВИНЦА, КАДМИЯ И ЦИНКА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ ИХ ДИТИЗОНОМ

Метод основан на предварительном выделении металлов дитизоном и экстракции дитизонатов четыреххлористым углеродом.

Экспериментально установлены следующие условия экстракции дитизонатов.

Медь экстрагируется из растворов минеральных кислот при $pH = 1-2$. Так же хорошо протекает экстракция и из щелочных растворов.

Висмут экстрагируется из менее кислых (чем медь) растворов при $pH = 2$, а в присутствии сегнетовой соли — при $pH = 6$ и выше.

Свинец экстрагируется из растворов сегнетовой соли при $pH = 8,5-9$.

Кадмий экстрагируется из слабо- и сильнощелочных растворов, содержащих сегнетову соль.

Цинк экстрагируется из слабоаммиачных растворов, содержащих цитрат или тартрат, при $pH = 8-8,5$.

При рассмотрении условий экстракции дитизонатов видно, что путем подбора соответствующего pH раствора можно отделить медь и висмут от цинка, свинца и кадмия или медь от висмута, цинка, свинца и кадмия.

Железо не экстрагируется четыреххлористым углеродом в присутствии виннокислых солей при том pH , который необходим для экстракции других металлов.

Сегнетова соль и другие применяющиеся реактивы могут содержать искомые металлы, вследствие чего их необходимо перед применением очистить.

Определение меди

Ход анализа. В делительную воронку соответствующего объема отмеривают 100—1000 мл исследуемой воды, прибавляют 2 капли 0,1% метилового оранжевого и по каплям 1 н. раствор HCl до перехода окраски жидкости из желтой в розовую. На каждые 100 мл воды вносят 1 мл 1 н. раствора HCl и 5 мл CCl_4 , содержащего в 100 мл 4 мг дитизона. Энергично взбалтывают раствор в течение 2 мин. Если раствор дитизона в четыреххлористом углероде после взбалтывания из зеленого станет фиолетовым, его сливают через кран воронки, снова прибавляют 5 мл раствора дитизона в четыреххлористом углероде и также взбалтывают. Операцию взбалтывания с новыми порциями раствора дитизона продолжают до тех пор, пока зеленый цвет раствора не останется без изменения.

Если при экстракции дитизоната из 1 л воды зеленый цвет раствора дитизона не изменится, это значит, что в воде медь отсутствует или содержится в количестве менее 5 $\mu\text{г/л}$.

Раствор четыреххлористого углерода, полученный при всех экстракциях, собирают в одну делительную воронку и извлекают из него медь. Для этого к нему прибавляют 5 мл конц. HCl , энергично взбалтывают и отделяют слой кислоты. Эту операцию повторяют несколько раз. Солянокислый раствор выпаривают в небольшой кварцевой чашке досуха. К сухому остатку прибавляют 10 капель конц. HCl и 10 капель 10% раствора H_2O_2 , вновь выпаривают досуха и прокалывают при температуре красного каления в течение 1 мин.

После охлаждения к остатку прибавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха. Полученный остаток, содержащий медь, растворяют в 1—0,5 мл 10% раствора сегнетовой соли, переносят в электролизер и полярографируют.

Определение цинка, висмута, кадмия и свинца

Ход анализа. На каждые 100 мл воды, после извлечения из нее дитизоната меди, прибавляют 2 мл 50% раствора сегнетовой соли,² 2 капли 0,02% фенолового красного и по каплям 2,5% раствор аммиака³ до первого появления красной окраски и дополнительно еще 1 каплю аммиака. Затем прибавляют 4 мл CCl_4 , содержащего в 100 мл 4 мг дитизона, взбалтывают в течение 5 мин., сливают окрашенный раствор четыреххлористого углерода, снова прибавляют 5 мл раствора дитизона и опять взбалтывают. Экстракцию с новыми

¹ Соляную кислоту очищают от следов металлов двукратной перегонкой.

² 250 мл раствора сегнетовой соли взбалтывают с 0,01% раствором дитизона в CCl_4 , беря его порциями по 10 мл, пока слой CCl_4 не станет зеленым.

³ Раствор аммиака получают насыщенным дистиллированной воды газосбразным аммиаком. Дистиллированную воду освобождают от следов тяжелых металлов фильтрацией через катиониты.

порциями раствора дитизона продолжают до тех пор, пока зеленый цвет раствора реагента не останется без изменения. Дальнейшие операции по извлечению металлов и переводу их в водный раствор выполняют так, как указано при определении меди. Сухой остаток солей металлов растворяют в 1—0,5 мл 0,05 н. раствора HNO_3 , раствор переносят в электролизер и полярографируют (см. раздел «Полярография»). Полученные кривые сравнивают со стандартными и на их основе производят количественный расчет.

2. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, КАДМИЯ, НИКЕЛЯ, ЦИНКА И КОБАЛЬТА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

После отделения кремневой кислоты (стр. 929) солянокислый раствор переносят в стакан емкостью 300—500 мл, прибавляют 5 мл 10% раствора лимонной кислоты и нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции. Затем к раствору прибавляют 2 мл 0,5% спиртового раствора рубеановодородной кислоты и оставляют на ночь. Осадок рубеанатов меди, кадмия, никеля, цинка и кобальта отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 1% раствором NH_4Cl . Затем фильтр с осадком переносят в маленькую кварцевую чашку, слегка подсушивают и обрабатывают несколькими каплями конц. H_2SO_4 . Избыток кислоты удаляют выпариванием и остаток прокалывают в муфеле при 500—550°.

Прокаленный остаток растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, затем кислоту удаляют выпариванием почти досуха, прибавляют 2 мл 80% раствора CH_3COOH и 0,5 мл 3% раствора α -нитрозо- β -нафтола в 60% уксусной кислоте; объем раствора в стакане доводят водой до 5 мл. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают в течение часа на водяной бане при 80°.

После охлаждения в стакан прибавляют 1 мл 24% раствора HCl для растворения возможного осадка соединений никеля, кадмия и цинка. Раствор фильтруют и осадок на фильтре промывают 2 раза горячим 12% раствором HCl , затем 20 мл горячей воды.

В фильтрат полностью переходят медь, кадмий, никель и цинк, а на фильтре остается кобальт. Фильтрат выпаривают досуха, остаток смачивают несколькими каплями конц. H_2SO_4 и прокалывают в кварцевой чашке. Фильтр с осадком кобальта прокалывают отдельно. Прокаленные остатки растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, переносят в измерительные цилиндры с притертыми пробками объемом 10 мл, прибавляют 2 мл 0,1 н. раствора NH_4Cl , 0,5 мл 0,1 н. раствора CaCl_2 , 1 мл 1 н. раствора NH_4OH и 3 капли 0,25% раствора агар-агара. Объем доводят до 10 мл дистиллированной водой, перемешивают и подвергают полярографированию.

Полученные кривые сравнивают со стандартными и производят количественный расчет содержания металлов.

3. БЫСТРЫЙ ОРИЕНТИРОВОЧНЫЙ ПОЛЕВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ (Zn + Pb + Cu)

В делительную воронку вносят 50 мл испытуемой воды, прибавляют 5—6 капель HCl (1:1), 2 мл 50% раствора септиновой соли, 2—3 капли 0,02% фенолового красного и по каплям 2,5% раствор NH_4OH до перехода цвета жидкости из желтого в красный, а затем еще 1 каплю NH_4OH . После этого добавляют 2 мл CCl_4 , содержащего в 100 мл 4 мг дитизона, и жидкость в воронке сильно взбалтывают в течение 20—30 сек.

Если четыреххлористый углерод в воронке получит светложелто-зеленую окраску, это указывает на отсутствие в исследуемой воде металлов или на содержание их в количестве менее 10 $\gamma/\text{л}$.

Если слой четыреххлористого углерода приобретет смешанную окраску, его сливают из воронки в пробирку и сравнивают окраску (при рассматривании сбоку) со стандартной шкалой в компараторе.

Если слой четыреххлористого углерода приобретет окраску, соответствующую самому яркому эталону шкалы, — повторяют экстракцию с новой порцией испытуемой воды в 25 мл. Если в этом случае слой четыреххлористого углерода будет соответствовать максимальной окраске шкалы, определение повторяют из 5 мл испытуемой воды и в случае необходимости — из 1 мл.

Общее содержание металлов X вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V} \gamma/\text{л}$$

где a — количество металлов, показанное на эталоне стандартной шкалы, совпавшей по окраске с испытуемым раствором, γ ;

V — объем воды, взятый для определения, мл.

Приготовление шкалы стандартных растворов

Для приготовления шкалы стандартных растворов пользуются раствором, содержащим в 1 л 800 γ Zn, 100 γ Pb и 100 γ Cu. 10 мл этого раствора разбавляют до 50 мл дистиллированной водой. Отмеривают в 4 делительные воронки 2, 5, 5, 10 и 20 мл разбавленного раствора и доводят объемы до 25 мл безметалльной водой. В пятую воронку отмеривают 25 мл безметалльной воды. В каждую воронку прибавляют 2 капли HCl (1:1), 1 мл 50% раствора септиновой соли, 2 капли 0,02% раствора фенолового красного, по каплям 2,5% раствор NH_4OH до перехода цвета жидкости из желтого в красный, а затем еще 1 каплю NH_4OH и 2 мл CCl_4 , содержащего в 100 мл 4 мг дитизона. Растворы взбалтывают 20—30 сек. Окрашенные соли четыреххлористого углерода сливают в пробирки диаметром ~ 10 мм с притертыми пробками.

Приготовленная шкала сохраняется в течение нескольких часов. В полевых условиях пользуются постоянной имитационной окрашенной шкалой на пленке.

Контрольное определение следов металлов в применяемых реактивах

Контрольное определение небольших количеств тяжелых металлов в реактивах выполняют следующим образом. К 100 мл дистиллированной воды в делительной воронке прибавляют 1 каплю 2,5% раствора NH_4OH , 2 мл CCl_4 ,

содержащего в 100 мл 4 мг дитизона, и энергично взбалтывают раствор: если раствор дитизона окрасится, его сливают и прибавляют новую порцию раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Повторяют эту операцию до тех пор, пока зеленый цвет раствора не останется без изменения. К дестилированной воде, освобожденной от искомых металлов, прибавляют требуемые реактивы и определяют содержание металлов по описанному выше методу.

Из найденного в испытуемой воде содержания искомых металлов вычитают количества их, найденные в применяющихся реактивах.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ

Определение основано на образовании окрашенного диэтилдитиокарбамата меди, экстрагирования этого соединения четыреххлористым углеродом и сравнении полученной окраски с серией стандартных растворов.

Метод пригоден для определения меди в водах с минерализацией до 10 г/л. Содержание железа до 50 мг/л, марганца до 15 мг/л, свинца и цинка до 10 мг/л не препятствует определению.

Органические вещества, окрашивающие воду, мешают определению. Влияние этих веществ в окрашенных водах устраняют экстрагированием их четыреххлористым углеродом.

Чувствительность метода — 0,5 γ Cu в 100 мл воды.

Ход анализа. В делительную воронку емкостью 200 мл отмеривают 100 мл исследуемой воды и насыщают ее четыреххлористым углеродом, одновременно удаляя окрашивающие органические вещества, если они содержатся в воде. Для этого в воронку добавляют 5 мл 50% раствора сегнетовой соли, 5 мл 25% раствора NH_4OH и 2 мл CCl_4 . Раствор в воронке встряхивают в течение 2 мин. и оставляют для расслаивания жидкостей.

Затем четыреххлористый углерод сливают. Если слитый слой бесцветен, — приступают к следующей операции; в противном случае экстракцию органических веществ повторяют снова.

После этого к раствору в делительной воронке добавляют 0,2 мл 0,1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 1 мл CCl_4 и встряхивают его в течение 2 мин. После расслаивания растворов сливают слой четыреххлористого углерода в пробирку и сравнивают (рассматривая сбоку) его окраску в компараторе с серией стандартных растворов или с имитационной окрашенной шкалой на пленке.

Содержание меди X вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V} \gamma/\text{л}$$

где a — количество меди, содержащееся в пробирке стандартной шкалы (или показанное на эталоне имитационной шкалы, совпавшем по окраске с испытуемым раствором), γ;

V — объем испытуемой воды, мл.

Примечание. Для установления степени чистоты применяющихся реактивов с ними проводят холостой опыт.

Приготовление шкалы стандартных растворов

В 7 пробирок бесцветного стекла с притертыми пробками такого же диаметра, как и пробирка с испытуемым раствором, отмеривают следующие количества стандартного раствора меди: 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4 и 5 мл. Раствор в каждой пробирке доливают дистиллированной водой до 10 мл. В восьмую пробирку наливают 10 мл дистиллированной воды для определения содержания меди в применяемых реактивах и дистиллированной воде. Затем в каждую пробирку прибавляют 0,5 мл 50% раствора сегнетовой соли, 0,5 мл 25% раствора NH_4OH , 0,2 мл 0,1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия и 1 мл CCl_4 .

Растворы в пробирках взбалтывают и оставляют на время, необходимое для расслаивания жидкостей.

Реактивы

1. *Стандартный раствор меди.* Растворяют 0,3930 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде, прибавляют 1 мл H_2SO_4 (1:5) и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. 1 мл полученного раствора разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Этот раствор является стандартным и содержит в 1 мл 17 Сг. Вследствие нестойкости его готовят каждый раз заново из исходного раствора непосредственно перед употреблением.

2. *Диэтилдитиокарбамат натрия* — 0,1% раствор. Растворяют 0,1 г реактива в 100 мл дистиллированной воды и хранят в темноте в склянке из темного стекла.

3. *Сегнетова соль.* Растворяют 50 г сегнетовой соли в дистиллированной воде и доводят до объема 100 мл. Полученный раствор очищают от меди, для чего его переносят в делительную воронку, добавляют 0,5 мл 0,1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 2 мл CCl_4 и сильно встряхивают. Окрашенный слой четыреххлористого углерода сливают. Встряхивание раствора с новыми порциями четыреххлористого углерода продолжают до получения бесцветного слоя.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА

Определение молибдена основано на экстракции его роданидного комплекса смесью равных объемов четыреххлористого углерода и изоамилового спирта. Окрашенный слой органического растворителя сравнивается с окраской такого же слоя стандартного раствора.

Минимальное количество молибдена, которое может быть достоверно установлено в 100 мл испытуемой воды, составляет $\sim 0,5$ μ . Предварительное извлечение молибдена активированным углем в азотнокислой среде при $\text{pH} \approx 3$ повышает чувствительность метода примерно в 10 раз. Определению не препятствуют, в случае их присутствия в водах, ванадий, вольфрам и хром.

Органические вещества, содержащиеся в природных водах, мешают колориметрическому определению молибдена, так как также экстрагируются органическими растворителями.

Удалить органические вещества можно путем окисления их перманганатом калия в кислой среде. В полевых условиях удаление органических веществ может быть достигнуто экстракцией растворителями.

Определение при содержании молибдена более 5 γ/л

Ход анализа. В делительную воронку емкостью 250 мл отмеривают 100 мл исследуемой воды и добавляют сперва 4 мл H_2SO_4 (2 : 1), а затем по каплям 0,1 н. раствор $KMnO_4$ до розового окрашивания. Затем в воронку вносят 4 мл смеси равных объемов изоамилового спирта с четыреххлористым углеродом, энергично взбалтывают в течение 0,5 мин. и оставляют для разделения слоев. Слой органического растворителя собирают в пробирку; если он окрашен, экстракцию органических веществ повторяют с новой порцией растворителя.

К водному раствору в делительной воронке прибавляют 2 мл 50% раствора селитровой соли, 3 мл 25% раствора $KSCN$ и 2 мл 20% раствора $SnCl_2$, перемешивая жидкость после добавления каждого раствора. После этого вносят 1 мл смеси равных объемов четыреххлористого углерода и изоамилового спирта, встряхивают содержимое воронки в течение 0,5 мин. и оставляют до разделения слоев. Органический слой с небольшим количеством водного раствора спускают в пробирку диаметром 12 мм. Пробирку помещают в компаратор и, рассматривая сбоку, сравнивают окраску со стандартной шкалой, полученной в этих же условиях, или со стандартной имитационной окрашенной шкалой на пленке.

Содержание молибдена X вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V} \quad \gamma/\text{л}$$

где a — количество молибдена, содержащееся в эталоне, совпавшем по окраске с испытуемым раствором, γ;

V — объем испытуемой воды, мл.

Определение при содержании молибдена менее 5 γ/л

Ход анализа. 500—1000 мл исследуемой воды помещают в стакан, прибавляют несколько капель 0,1% раствора метилового оранжевого и, при помешивании, 1 н. раствор HNO_3 до розовой окраски. Затем дополнительно прибавляют 1 н. раствор HNO_3 из расчета 1 мл на 500 мл испытуемой воды. После этого вносят в раствор около 0,5 г очищенного активированного угля, хорошо перемешивают его стеклянной палочкой и оставляют на время, необходимое для осветления. Прозрачный слой раствора осторожно сливают или сифонируют, не взмучивая осадка угля. Оставшиеся небольшое количество раствора (~100 мл) быстро отфильтровывают через неплотный фильтр диаметром 9 см. Осадок угля тщательно переносят на фильтр и промывают два раза дистиллированной водой. Затем осадок смывают с фильтра сильной струей воды (из промывалки) в стакан емкостью 50 мл, на что расходуется 30—35 мл воды.

В стакан с осадком угля добавляют 1 мл 25% раствора $NaOH$, перемешивают содержимое стеклянной палочкой и нагревают на го-

рчачей закрытой плитке 10—15 мин., изредка перемешивая. Затем раствор фильтруют в коническую колбу емкостью 100 мл через фильтр диаметром 5—6 см; фильтр с осадком промывают несколько раз 0,5% раствором NaOH и удаляют органические вещества экстракцией растворителем или окисляют их перманганатом калия. В первом случае раствор из конической колбы переносят в делительную воронку емкостью 100 мл, прибавляют 1 каплю 0,1% раствора фенолфталеина и серной кислоты (1 : 1) до кислой реакции и сверх того еще 4 мл H_2SO_4 . Затем прибавляют 1 мл 50% раствора сегнетовой соли, 2 мл смеси растворителя, взбалтывают раствор в течение 0,5 мин., дают разделиться слоям и сливают растворитель; если он бесцветен — приступают к экстракции молибдена, в противном случае экстракцию органического вещества повторяют.

Окисление органических веществ перманганатом калия производят следующим образом: раствор в колбе нейтрализуют, подкисляют серной кислотой (1 : 1), доводят до кипения и по каплям прибавляют 0,1 н. раствор $KMnO_4$ до устойчивой розовой окраски. Затем в горячую жидкость вносят столько миллилитров 0,1 н. раствора $H_2C_2O_4$, сколько миллилитров 0,1 н. раствора $KMnO_4$ было прибавлено.

После этого раствор кипятят до полного обесцвечивания, охлаждают, переносят в делительную воронку, разбавляют до 50 мл дистиллированной водой, добавляют 3 мл H_2SO_4 (1 : 1), 1 мл 50% раствора сегнетовой соли и 2 мл смеси растворителя. Содержимое делительной воронки взбалтывают и оставляют до разделения слоев, после чего органический слой сливают.

После удаления из испытуемой воды органических веществ экстракцией или окислением, в делительную воронку добавляют 1,5 мл 25% раствора $KSCN$, 1 мл 20% раствора $SnCl_2$ и 1 мл смеси растворителя. Содержимое воронки встряхивают в течение 0,5 мин. и оставляют до разделения слоев. Органический слой с небольшим количеством водного раствора сливают в пробирку и сравнивают в компараторе его окраску с окраской стандартных растворов, обработанных таким же образом, или с имитационной окрашенной шкалой на пленке.

Реактивы

1. Сегнетова соль — 50% раствор
2. Смесь органического растворителя. Смешивают равные объемы изоамилового спирта и четыреххлористого углерода
3. Активированный уголь. Продажный препарат (20 г) растирают в ступке, просеивают через сито в 100 меш, заливают 200 мл 1% раствора HCl , оставляют на ночь и фильтруют. Затем уголь взбалтывают с 200 мл воды, опять фильтруют, многократно промывают дистиллированной водой и высушивают при 70—80°.

XVIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ

Жесткость воды подразделяют на общую, постоянную, карбонатную и временную или устранимую. Общая жесткость вызывается всеми солями кальция и магния, карбонатная — гидрокарбонатами

кальция и магния, временная — той частью карбонатов кальция и магния, которая выпадает из воды при ее кипячении. Постоянная жесткость воды равна разности между общей и временной жесткостью.

Жесткость природных вод в полевых условиях определяют объемным пальмитатным методом. Метод дает вполне удовлетворительные результаты в водах с жесткостью 1—30 мг-экв/л. При общем содержании солей в воде более 10 г/л необходимо разбавлять испытуемую воду дистиллированной.

В последнее время с успехом используют комплексометрический метод определения общей жесткости с помощью трилона Б [1, 51, 65, 68].

В стационарных условиях общую жесткость устанавливают путем раздельного определения ионов кальция и магния методами, изложенными на стр. 953—959.

Для определения общей жесткости применяют также объемный метод с использованием смеси 0,1 н. растворов NaOH и Na_2CO_3 , но он уступает по скорости и точности пальмитатному методу.

Карбонатную жесткость устанавливают расчетным путем.

Временную жесткость определяют экспериментально путем нахождения общей щелочности до и после кипячения испытуемой воды.

Жесткость воды выражают согласно ГОСТ 6055—51 в миллиграмм-эквивалентах кальция или магния на 1 л воды. 1 мг-экв жесткости отвечает содержанию кальция 20,04 мг/л или магния 12,16 мг/л.

В табл. 26 приведены данные для пересчета различных единиц жесткости в миллиграмм-эквиваленты.

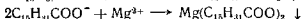
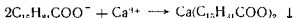
ТАБЛИЦА 26

Данные для пересчета различных единиц измерения жесткости
в миллиграмм-эквиваленты

Единицы измерения жесткости	Миллиграмм-эквивалент	Немецкий градус	Французский градус	Английский градус	Американский градус
1 мг-экв/л	1	2,804	5,005	3,511	50,045
1 немецкий градус . .	0,35663	1	1,7848	1,2521	17,847
1 французский градус .	0,19982	0,5603	1	0,7015	10
1 английский градус . .	0,28483	0,7987	1,4255	1	14,255
1 американский градус	0,01998	0,0560	0,1	0,0702	1

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ПАЛЬМИТАТНЫМ МЕТОДОМ

Спирто-глицериновый раствор пальмитата или стеарата калия образует с ионами кальция и магния труднорастворимые соли



Небольшой избыток пальмитата (или стеарата), прибавленного к раствору после осаждения в нем кальция и магния, окрашивает жидкость в присутствии фенолфталеина в розовый цвет. Жидкость окрашивается вследствие гидролиза пальмитата (или стеарата) калия.

Перед началом определения раствор должен быть нейтральным по фенолфталеину.

Для установления общей жесткости производят два определения: ориентировочное и точное. Ориентировочное определение нужно для установления объема воды, требующегося для точного определения.

Объем воды для точного определения отбирают с таким расчетом, чтобы на определение расходовалось не более 8—10 мл реактива. Это важно не только с точки зрения экономии реактива, но и весьма существенно для точного установления конца реакции, который трудно наблюдать при большом количестве реактива.

Сильноминерализованные воды при определении разбавляют дистиллированной водой и для анализа отбирают аликвотную часть.

Ориентировочное определение. В пробирку вводят 5 мл исследуемой воды, прибавляют примерно такое же количество дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором HCl до розовой окраски в присутствии 1 капли 0,1 % раствора метилового оранжевого. Затем в пробирку вносят 1 каплю 1 % раствора фенолфталеина и прибавляют 0,1 н. раствор NaOH до слабозеленой окраски. После этого при непрерывном помешивании из бюретки по каплям прибавляют раствор пальмитата (или стеарата) калия до появления яркорозовой окраски.¹

Общую жесткость воды X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{VN_{1000}}{V_1} \text{ мг-экв (Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \text{ в 1 л}$$

где V — объем раствора пальмитата калия нормальности N , израсходованный на титрование V_1 мл воды, мл.

Точное определение. Если жесткость воды, найденная при ориентировочном определении, не превышает 20 мг-экв/л, то точное определение ее производят в объеме 50 мл пробы воды, в которой предварительно определялось содержание ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- . Если жесткость воды больше 20 мг-экв/л, то отмеривают соответственно меньший объем испытуемой воды, причем с таким расчетом, чтобы на титрование расходовалось не более 8—10 мл пальмитата калия. Затем добавляют дистиллированную воду до объема 50 мл, приливают 3 капли метилового оранжевого и по каплям 0,1 н. раствор HCl до появления яркорозовой окраски. После этого резино-

¹ Если расходуются более 1 мл раствора пальмитата калия, то для определения берут меньший объем испытуемой воды, разбавляя его дистиллированной водой до 10 мл.

вой грушей продувают через жидкость воздух в течение 3 мин., обмывают наконечник груши дистиллированной водой, прибавляют 5 капель 1% раствора фенолфталеина, по каплям 0,1 н. раствор NaOH до появления устойчивой бледно-розовой окраски и затем 1 каплю 0,1 н. раствора HCl. Приготовленную таким образом жидкость при постоянном помешивании титруют раствором пальмитата (или стеарата) калия до яркорозовой окраски.

Приготовление раствора пальмитата (или стеарата) калия¹

30 г пальмитата (или стеарата) калия переносят в мерную колбу емкостью 1 л, прибавляют 500 мл этилового спирта и нагревают на водяной бане до полного растворения. Затем к раствору прибавляют 200 мл безводного, нейтрального глицерина и спирта до метки.² Раствор тщательно перемешивают и оставляют на несколько дней. Если выделится осадок, его отфильтровывают.

При отсутствии пальмитата или стеарата калия реактив можно приготовить из соответствующей кислоты или технического стеарина. Для этого 26 г кислоты или стеарина помещают в колбу емкостью 1 л, прибавляют 500 мл спирта, нагревают на водяной бане до растворения, после чего вносят 1 мл 1% фенолфталеина и по каплям насыщенный спиртовой раствор едкого кали³ до появления устойчивой бледно-розовой окраски.

Установление нормальности раствора пальмитата (или стеарата) калия

10 мл 0,1 н. раствора BaCl₂ разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют 10 капель 1% фенолфталеина и титруют пальмитатом (или стеаратом) калия до появления яркорозовой окраски.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ СО ЩЕЛОЧНОЙ СМЕСЬЮ

При действии смеси растворов едкого натра и карбоната натрия на растворы солей кальция и магния происходит выделение карбоната кальция и гидрата окиси магния, практически не растворимых в воде.

Ход анализа. 100 мл исследуемой воды нейтрализуют 0,1 н. раствором HCl (по метиловому оранжевому), прибавляют 25 мл смеси NaOH и Na₂CO₃, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 мин. Затем жидкость охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 200 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы хорошо взбалтывают и фильтруют через складчатый сухой фильтр. Отбирают пипеткой 100 мл фильтрата и титруют 0,1 н. раствором HCl в присутствии метилового оранжевого до слабо-розовой окраски.

¹ Приготовление пальмитиновой кислоты из говяжьего жира — см. стр. 67.

² Применение спирта крепостью не менее 90° и безводного глицерина является обязательным условием, обеспечивающим получение раствора пальмитата (или стеарата) калия требуемого качества.

³ 10–20 г KOH помещают в стаканчик, прибавляют 50 мл спирта-ректификата, закрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане 20–30 мин. до получения насыщенного раствора. Раствор годен только в день приготовления.

Общую жесткость воды X вычисляют по формуле

$$X = \frac{(25N - 2VN_1) 1000}{V_1} \text{ мг-экв/л}$$

где 25 — объем прибавленной щелочной смеси ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) нормальности N , мл;

V — объем раствора соляной кислоты нормальности N_1 , затраченный на титрование избытка смеси ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) в половине объема исследуемой воды, взятого для определения, мл;

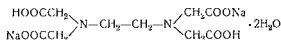
V_1 — объем исследуемой воды, мл.

Приготовление щелочной смеси

Смешивают равные объемы 0,1 н. растворов NaOH и Na_2CO_3 . После смешивания нормальность устанавливают по 0,1 н. раствору HCl в присутствии метилового оранжевого.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ТРИЛОНОМ Б

Трилон Б — двунариевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты



образует прочные комплексы с ионами двувалентных металлов, в частности с ионами кальция и магния.

Схематически взаимодействие трилона Б с ионами кальция (магния) может быть представлено уравнением



где R — радикал этилендиаминотетрауксусной кислоты.

Если в раствор, содержащий ионы кальция или магния, ввести индикатор, дающий цветные соединения с этими ионами, то при добавлении трилона Б к такому окрашенному раствору произойдет изменение окраски в эквивалентной точке.

В качестве индикаторов используются:

- 1) эриохромчерный I (специальный ET-00);
- 2) кислотный хромсиний К;
- 3) кислотный хромтемносиний.

Цвета растворов этих индикаторов в щелочной среде приведены в табл. 27.

ТАБЛИЦА 27

Цвета растворов индикаторов в щелочной среде

Индикатор	В присутствии Ca^{2+} , Mg^{2+}	В отсутствие Ca^{2+} , Mg^{2+}
Эриохромчерный	Виннокрасный	Синий с зеленоватым оттенком
Хромсиний К	Розово-красный	Сиреневый
Хромтемносиний	Розово-красный	Синевато-сиреневый

Индикаторы меняют свою окраску не только от изменения концентрации ионов кальция и магния, но и от pH раствора, вследствие чего в титруемый раствор добавляют буферную смесь ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), поддерживающую pH около 10.

Метод применим для вод с различной жесткостью, но в пробе воды для титрования должно содержаться не более 0,5 мг-экв ионов кальция и магния.

Используемые для данного определения индикаторы являются чувствительными реактивами на многие тяжелые металлы, вследствие чего последние мешают определению кальция и магния. Присутствие железа мешает определению при содержании более 1 мг/л, алюминия — при содержании более 2 мг/л.

Особенную осторожность следует соблюдать в отношении содержания меди, следы которой могут привести к получению неверных результатов. Для устранения влияния ионов меди, а также олова в отмеренную для титрования пробу воды прибавляют 1 мл 5—10% раствора Na_2S , а в случае присутствия марганца — 5 капель 1% раствора хлорида гидроксилamina.

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой необходимый объем исследуемой воды с таким расчетом, чтобы в нем содержалось не более 0,5 мг-экв ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$). В табл. 28 приведены объемы воды, требующиеся для определения жесткости.

ТАБЛИЦА 28

Объем воды для определения жесткости

Жесткость воды		Требуется воды для анализа, мл
мг-экв	градусы (приблизительно)	
0,55—5	1,4—14	100
5—10	14—30	50
10—20	30—56	25
20—50	56—140	10

К анализируемой воде, объем которой доводят дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют 5 мл буферного раствора и 7—8 капель индикатора. Раствор перемешивают и медленно титруют 0,05 н. раствором трилона Б¹ до изменения окраски жидкости, свойственной данному индикатору в присутствии ионов кальция и магния. Конец титрования лучше всего наблюдать, если рядом поставить заведомо перетитрованную пробу, до цвета которой и следует титровать испытуемую пробу.

¹ При содержании ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) менее 0,5 мг-экв/л применяют 0,01 н. раствор трилона Б.

Общую жесткость X вычисляют по формуле

$$X = \frac{VN \cdot 1000}{V_1} \text{ мг-экв./л}$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на определение, мл;
 N — нормальность раствора трилона Б;
 V_1 — объем исследуемой воды, мл.

Установление нормальности раствора трилона Б.

В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой 10 мл 0,05 н. стандартного раствора ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), добавляют мензуркой 35 мл дистиллированной воды и 5 мл буферного раствора. Жидкость перемешивают и к ней добавляют 7—8 капель раствора индикатора, после чего титруют трилоном Б так же, как и при определении жесткости.

Нормальность раствора трилона Б вычисляют по формуле

$$N = \frac{N_1 V}{V_1}$$

где N_1 — нормальность стандартного раствора ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$);
 V — объем стандартного раствора ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), взятый на определение, мл;
 V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл.

Реактивы

1. Раствор трилона Б — 0,05 н. 9,307 г трилона Б растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

2. Буферный раствор. 20 г химически чистого NH_4Cl растворяют в дистиллированной воде, добавляют 100 мл 20% раствора NH_4OH и доводят дистиллированной водой до 1 л.

3. Раствор индикатора. 0,5 г эриохромчерного (специальный ЕТ-00) растворяют в 10 мл буферного раствора и доводят до 100 мл этиловым спиртом.

4. Стандартный раствор ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$). Раствор готовят из смеси 0,1 н. растворов солей кальция и магния с таким расчетом, чтобы отношение $\text{Ca} : \text{Mg} = 3 : 1$. Растворяют 3,009 г безводного MgSO_4 (получаемого высушиванием при 240° семигидратного гидрата) в дистиллированной воде и доводят до объема 500 мл. В другую мерную колбу, объемом 1 л, вносят 5,005 г CaCO_3 , приливают 10 мл дистиллированной воды и по каплям добавляют соляную кислоту (1 л), избегая ее избытка, до полного растворения карбоната. Затем добавляют дистиллированную воду до метки.

Для приготовления 0,05 н. стандартного раствора ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) отмеривают в мерную колбу емкостью 200 мл 75 мл 0,1 н. раствора CaCl_2 и 25 мл 0,1 н. раствора MgSO_4 , после чего доливают дистиллированной водой до метки.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ

Карбонатную жесткость выражают в миллиграмм-эквивалентах гидрокарбонат-иона в 1 л воды. Когда количество миллиграмм-эквивалентов гидрокарбонат-иона, содержащегося в воде, больше суммы миллиграмм-эквивалентов кальция и магния, то карбонатную жесткость принимают равной общей жесткости.

¹ Химический чистый карбонат кальция высушивают при 110° и хранят в эксикагоре над хлоридом кальция.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕННОЙ ЖЕСТКОСТИ

Ход анализа. В одной порции исследуемой воды (100 мл) определяют титрованием 0,1 н. раствором HCl, в присутствии метилового оранжевого, общую щелочность, как описано на стр. 974.

Другую порцию воды (200 мл) кипятят в конической колбе в течение 1 часа, после охлаждения переносят в мерную колбу емкостью 200 мл, доводят дистиллированной водой до метки и фильтруют через сухой фильтр.

В 100 мл фильтрата титрованием 0,1 н. раствором HCl, в присутствии метилового оранжевого, определяют остаточную щелочность.

Временную жесткость X рассчитывают по формуле

$$X = (V - V_1) N \cdot 10 \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем раствора соляной кислоты нормальности N , израсходованный на титрование общей щелочности в 100 мл воды, мл;

V_1 — объем раствора соляной кислоты той же нормальности, израсходованный на титрование щелочности, оставшейся после кипячения в том же объеме воды, мл

XIX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА КАЛЬЦИЯ

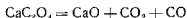
Для определения кальция преимущественно используют оксалатный метод: весовой вариант — при малых содержаниях кальция (до 50 мг/л) и объемный вариант — при больших содержаниях. При высоком содержании магния и малом содержании кальция оксалатному методу предшествует отделение в спиртовом растворе кальция от магния в виде сульфата кальция [14].

Для определения кальция при его содержании 10—35 мг/л может быть использован экспрессный турбидиметрический метод [10].

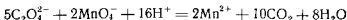
В полевых условиях кальций определяют турбидиметрическим методом и расчетом по разности между суммой миллиграмм-эквивалентов $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (жесткость) и миллиграмм-эквивалентами Mg^{2+} . В последнее время с успехом используют трилонометрический метод определения кальция с индикатором мурексидом [46, 69].

1. ОКСАЛАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛЬЦИЯ

Метод основан на образовании труднорастворимого оксалата кальция. При весовом варианте осадок оксалата кальция прокалывают и взвешивают окись кальция



При объемном варианте оксалат кальция титруют 0,1 н. раствором KMnO_4



При высоком содержании кальция объем испытуемой воды берут с таким расчетом, чтобы на титрование расходовалось не более 20—30 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 .

Ход весового определения. К отмеренному объему воды, не содержащему элементов группы полуторных окислов¹, прибавляют несколько капель 0,1 % раствора метилового оранжевого, 10 мл HCl (1 : 1) и 20 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, нагревают до кипения и нейтрализуют 10 % раствором NH_4OH до появления желтой окраски. Оставляют раствор на теплой плитке на 3—4 часа, затем на холоду на ночь, после чего осадок отфильтровывают и несколько раз промывают 0,1 % холодным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Если содержание магния более чем в пять раз превышает содержание кальция, осадок оксалата кальция переосаждают. Для этого его растворяют в горячем 5 % растворе HCl, прибавляют 5 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, нагревают до кипения и нейтрализуют 10 % раствором NH_4OH до появления слабого запаха аммиака. Раствор оставляют на 2—3 часа на теплой плитке и отфильтровывают через тот же фильтр, предварительно промытый разбавленным аммиаком.

Если содержание кальция мало, осадок оксалата кальция промывают несколько раз 0,1 % холодным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ до отрицательной реакции на хлор-ион (проба с AgNO_3 в присутствии HNO_3). Затем осадок высушивают, прокалывают при 900—1000° и взвешивают окись кальция. Если прокалывание при 900—1000° по техническим условиям неосуществимо, осадок смачивают водой и обрабатывают несколькими каплями серной кислоты (1 : 1), затем удаляют осторожным нагреванием серную кислоту, прокалывают осадок при 500—600° и взвешивают сульфат кальция.

Переводный множитель окиси кальция на кальций — 0,7146; сульфата кальция на кальций — 0,2944.

Ход объемного определения. При высоком содержании кальция осадок оксалата кальция переносят на фильтр и промывают насыщенным раствором оксалата кальция до отрицательной реакции с нейтральным раствором нитрата серебра. Осадок смывают горячей водой из промывалки в стакан, где производилось осаждение, затем фильтр смачивают серной кислотой (1 : 4) и промывают горячей дистиллированной водой. Фильтрат собирают в стакан с осадком, прибавляют еще 5 мл H_2SO_4 (1 : 4), нагревают до 70—80° и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до слабой устойчивой розовой окраски раствора.

Содержание кальция X и X_1 рассчитывают по формулам

$$X = \frac{V_1 N \cdot 20,04 \cdot 1000}{V} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{V_1 N \cdot 1000}{V} \text{ мг-экв/л}$$

¹ Полуторные окислы отделяют только в железистых и купоросных водах (стр. 936).

где V_1 — объем перманганата калия, мл;
 N — нормальность раствора перманганата калия;
 V — объем исследуемой воды, мл;
20,04 — эквивалентный вес кальция.

2. СУЛЬФАТНЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

Ход анализа. К 100 мл испытуемой воды прибавляют 200 мл этилового (95—97%) спирта (если в растворе мало сульфатов, то до прибавления спирта вносят 2 г Na_2SO_4) и оставляют стоять на 2 дня. Осадок сульфата кальция отфильтровывают через фильтр с белой лентой и, не промывая, переносят вместе с фильтром в тот стакан, в котором производилось осаждение. Затем прибавляют горячую воду, подкисленную соляной кислотой, 5—6 г NH_4Cl и 25 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Раствор нагревают до кипения, прибавляют 2,5% раствор NH_4OH до появления слабого запаха аммиака и оставляют на ночь на холоду. На другой день осадок отфильтровывают, переносят на фильтр и промывают 0,1% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ до отрицательной реакции на хлор-ион с нитратом серебра, подкисленным азотной кислотой. Осадок с фильтром сушат, прокалывают во взвешенном тигле и определяют вес окиси кальция.

3. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА КАЛЬЦИЯ по БУТЫРИНУ

Определение производят в так называемой мутномерной пробирке (рис. 19). На дне этой пробирки нанесен тушью крест, а на боковой стенке — линейная шкала в миллиметрах. Принцип определения состоит в том, что к раствору в мутномерной пробирке прибавляют реагенты, образующие с определяемым ионом высокодисперсный нерастворимый осадок. Мутный раствор отбирают пипеткой до тех пор, пока при рассматривании сверху не будет виден крест на дне пробирки.

Измеряют высоту столба жидкости и по таблице, в которой приведены экспериментально установленные высоты столба жидкости и соответствующие им концентрации, находят содержание искомого иона (мг/л).

Ход анализа. В мутномерную пробирку наливают исследуемую воду¹ до уровня 100 мм, прибавляют стеклянную лопаточку смеси оксалата и хлорида аммония² и перемешивают жидкость трубкой с шариком на конце до растворения реактива. Вставляют пробирку в одно из гнезд полевого мутномера (рис. 20) и через 2—3 мин. наблюдают образовавшуюся муть.

¹ Исследуемая вода должна быть прозрачной. Если она мутная, ее фильтруют.

² 50 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ смешивают с 100 г NH_4Cl и растирают в ступке.

Если содержание кальция меньше 10 мг/л, крест на дне пробирки будет виден. В этом случае результат определения записывают так: Ca^{2+} меньше 10 мг/л. Если содержание кальция более 10 мг/л, крест не будет виден. Тогда раствор отбирают пипеткой до тех пор, пока не появится изображение креста; измеряют высоту жидкости и по таблице (табл. 29) находят содержание кальция в 1 л воды.

При содержании кальция более 35 мг/л анализируемую воду разбавляют дистил-

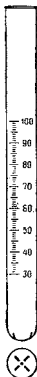


Рис. 19. Мутномерная пробирка

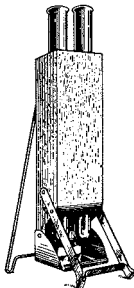


Рис. 20. Полевой мутномер

лированной водой и полученные результаты умножают на кратность разбавления.

ТАБЛИЦА 29

Данные для вычисления содержания иона кальция по мутномеру

Высота столба жидкости, мм	Содержание Ca^{2+}		Высота столба жидкости, мм	Содержание Ca^{2+}	
	мг/л	мг-прог		мг/л	мг-прог
100	10	0,50	60	20	1,00
85	12	0,60	49	25	1,25
72	15	0,75	40	30	1,50
66	17	0,85	35	35	1,75

Ориентировочное суждение о требуемом разбавлении можно сделать по величине общей жесткости воды: при жесткости до 2,5 мг-экв/л разбавления не требуется, при жесткости до 5 мг-экв/л воду разбавляют в 2 раза, до 10 мг-экв/л — в 4 раза, до 15 мг-экв/л — в 6 раз, до 20 мг-экв/л — в 10 раз.

4. ТРИЛОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА КАЛЬЦИЯ

Определение основано на образовании ионами кальция с мурексидом (аммониевой солью пурпуровой кислоты) малодиссоциированного, прочного при pH ~ 10 соединения, окрашенного в малиновый цвет. При титровании кальций связывается трилоном Б в еще менее диссоциированный комплекс, и мурексид окрашивает щелочной раствор в фиолетовый цвет.

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250 мл вносят такой объем исследуемой воды, в котором содержится не более 0,5 мг-экв жесткости, и доводят его дистиллированной водой до 50 мл. Затем в колбу опускают небольшой кусочек бумажки конго и при постоянном перемешивании прибавляют по каплям 0,1 н. раствор HCl до перехода окраски реактивной бумажки из красной в сиреневую. Бумажку извлекают стеклянной палочкой, раствор кипятят 5 мин., после чего охлаждают, закрыв колбу пробкой, соединенной резиновой трубкой с колонкой, наполненной натральной известью.

К холодному раствору прибавляют 2,5 мл 2 н. раствора NaOH и сухую смесь мурексида с хлоридом натрия¹ порциями по 30—50 мг (с помощью микрошпателя) до тех пор, пока жидкость не окрасится в розовый цвет.

Подготовленную таким образом жидкость титруют 0,05 н. раствором трилона Б (в присутствии «свидетеля») до перехода окраски в фиолетовый цвет, устойчивый в течение 3 мин.

Содержание иона кальция X и X_1 вычисляют по формулам

$$X = \frac{VN \cdot 20 \cdot 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{VN \cdot 1000}{V_1} \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем раствора трилона Б, мл;

N — нормальность раствора трилона Б;

V_1 — объем исследуемой воды, мл.

5. РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛЬЦИЯ

Зная общую жесткость воды (C мг-экв/л) и содержание магния (C_1 мг-экв/л), рассчитывают содержание иона кальция X и X_1 по формулам

$$X = (C - C_1) 20 \text{ мг/л}$$

$$X_1 = (C - C_1) \text{ мг-экв/л}$$

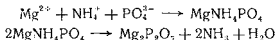
¹ Растирают в ступке 1 г мурексида и 99 г NaCl.

XX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА МАГНИЯ

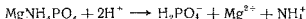
Существуют следующие методы определения магния: фосфатный — весовой и объемный, объемный ортооксихинолиновый, объемный пальмитатный и трилометрический.

Наиболее точными методами являются весовой фосфатный метод и объемный ортооксихинолиновый.

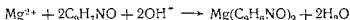
Первый из них основан на осаждении магния в виде $MgNH_4PO_4$ и переводе его последующим прокаливанием в пирофосфат магния



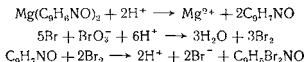
Менее точен объемный вариант фосфатного метода, основанный на титровании соляной кислотой образующейся фосфорноаммонийномагнессовой соли



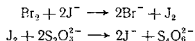
Объемный ортооксихинолиновый метод основан на осаждении магния в виде оксихинолята магния [6]



Выделенный осадок оксихинолята магния растворяют в кислоте и определяют количество выделившегося при этом оксихинолина титрованием бромид-броматной смесью



Избыток брома определяют иодометрическим титрованием



В полевых условиях для определения магния применяют объемный пальмитатный метод, дающий при известном навыке хорошие результаты. Метод основан на титровании иона магния раствором пальмитата калия в присутствии фенолфталеина. Для выполнения определения необходимо предварительно осадить кальций, так как он также титруется пальмитатом калия. Кальций осаждают оксалатом натрия.

В полевых, а также в стационарных условиях с успехом может быть использован трилометрический метод определения магния [46, 53, 65].

1. ВЕСОВОЙ ФОСФАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА МАГНИЯ

Ход анализа. Фильтрат и промывные воды после отделения кальция упаривают до объема 100—200 мл и прибавляют 2—3 мл HCl (1:1), 16 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ или Na_2HPO_4 . Жидкость нагревают почти до кипения и при постоянном и энергичном перемешивании постепенно прибавляют 2,5% раствор NH_4OH до выпадения кристаллического осадка, после чего добавляют еще 10% раствор NH_4OH ($1/3$ всего объема). Раствор перемешивают и оставляют на ночь на холоду. На следующий день его снова перемешивают, дают осадку осесть и фильтруют через плотный фильтр или фарфоровый тигель № 4 с пористым дном. Затем осадок переносят на фильтр и промывают раствором аммиака (1:20) до отрицательной реакции на хлор-ион.

Фильтр с осадком высушивают, осторожно озолотят, постепенно повышая температуру муфеля, и затем прокаливают до постоянного веса при 900—1000°.

Переводный множитель пирофосфата магния на магний — 0,2184.

Если в воде содержится много кальция и мало магния или, напротив, много магния и мало кальция (что может иметь место в соленых водах), то в этих случаях поступают так, как описано на стр. 1036.

2. ОБЪЕМНЫЙ ОРТООКСИХИНОЛИНОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА МАГНИЯ

Ход анализа. Фильтрат и промывные воды после отделения кальция сливают вместе. Если этот раствор содержит магния не более 5—10 мг, его упаривают до объема 100 мл. Если же он содержит большие количества магния, — его переносят в мерную колбу соответствующего размера, доливают дистиллированной водой до метки, отбирают 100 мл в коническую колбу и прибавляют 2 г NH_4Cl , 10 мл 3% раствора NH_4OH и 5 мл раствора ортооксихинолина. Последний раствор осторожно выливают из пипетки, приложив ее конец к стенке колбы так, чтобы вытекающая жидкость образовала слой над поверхностью раствора в колбе.¹

Через 5 мин., а при очень малом содержании магния (что видно по количеству выпавшего осадка) через 30 мин. нагревают раствор до кипения. Если желтая окраска у него исчезнет, приливают еще раствор ортооксихинолина до ясножелтого цвета. Раствор с выпавшим осадком кипятят 2—3 мин., охлаждают до 15—20°, фильтруют² и промывают горячим 3% раствором NH_4OH до тех пор, пока про-

¹ Образующийся в зоне соприкосновения обоих растворов кристаллический осадок оксихинолята магния способствует полному и быстрому осаждению магния.

² Часто фильтрат мутнеет. В этом случае его нагревают до кипения. Если помутнение было вызвано большим избытком осадителя, то после нагревания раствор снова станет прозрачным. В противном случае необходимо вторичное фильтрование.

мывные воды не станут совершенно бесцветными. Осадок на фильтре растворяют в горячем 2 н. растворе HCl , прибавляя последнюю небольшими порциями, и промывают фильтр водой, собирая раствор и промывные воды в колбу, где производилось осаждение.

По охлаждении раствора прибавляют к нему 2 капли 0,2% раствора метилового красного и при непрерывном взбалтывании медленно титруют 0,1 н. бромид-броматным раствором, пока цвет из красного не перейдет в желтый,¹ после чего приливают еще 2 мл этого раствора. К полученному раствору прибавляют 1 г KJ , закрывают колбу часовым стеклом и через 5 мин. оттитровывают выделившийся иод 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии 2—3 мл 0,5% раствора крахмала. В другую колбу точно отмеривают 2 мл бромид-броматного раствора, прибавляют 25 мл дистиллированной воды, 10 мл 2 н. раствора HCl , 1 г KJ и через 5 мин. оттитровывают выделившийся иод 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии 2—3 мл 0,5% раствора крахмала.

Одновременно для проверки качества применявшихся реактивов определяют магний в холостой пробе.

Содержание магния X вычисляют по формуле

$$X = \left(V - \frac{2V_1}{V_2} \right) N \frac{24,32}{8} \cdot \frac{1000}{V_3} - A \text{ мг/л}$$

где V — объем прибавленного бромид-броматного раствора, мл;

N — нормальность бромид-броматного раствора;

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование избытка бромид-броматного раствора, мл;

V_2 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование 2 мл бромид-броматного раствора, мл;

V_3 — объем испытуемой воды, взятый для определения, мл;

A — содержание магния, найденное в холостой пробе, мг/л;

$\frac{24,32}{8}$ — количество магния, отвечающее 1 мл 1 н. раствора бромид-бромата, мг.

Реактивы

1. Бромид-броматный раствор — 0,1 н. 2,783 г KBrO_3 (высушенного до постоянного веса при 150°) и 20 г KBr растворяют в воде, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют дистиллированной водой до метки.

2. Раствор ортооксихинолина. 2 г реактива растворяют в 100 мл 80% этилового спирта.

3. ОБЪЕМНЫЙ ФОСФАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА МАГНИЯ

Ход анализа. Фосфат магния осаждают так же, как при весовом методе. Далее осадок, отмытый аммиаком до отрицательной реакции на хлор-ион, промывают небольшими порциями спирта для уда-

¹ В наличии избытка брома можно легко убедиться, прилив еще 1—2 капли индикатора. Цвет его должен сейчас же исчезнуть. Если раствор приобретает красный цвет продолжают титрование до желтой окраски раствора и вновь проверяют присутствие избытка брома.

ления аммиака. Фильтр с осадком сушат в термостате при 50° в течение 1 часа и переносят в стакан, куда прибавляют 2—3 капли 0,1 % раствора метилового оранжевого и небольшими порциями (из бюретки) 0,1 н. раствор HCl до перехода окраски раствора, после измельчения фильтра стеклянной палочкой, из желтой в розовую. После этого прибавляют еще несколько миллилитров 0,1 н. раствора HCl и, убедившись в полном растворении всего осадка, оттитровывают избыток соляной кислоты 0,1 н. раствором NaOH.

Содержание магния X и X_1 вычисляют по формуле

$$X = \frac{(VN - V_1 N_1) 12,16 \cdot 1000}{V_2} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{(VN - V_1 N_1) 1000}{V_2} \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем прибавленного раствора соляной кислоты, мл;

V_1 — объем раствора едкого натра, пошедший на титрование избытка соляной кислоты, мл;

V_2 — объем испытуемой воды, мл;

N — нормальность раствора соляной кислоты;

N_1 — нормальность раствора едкого натра;

12,16 — эквивалентный вес магния.

4. ОБЪЕМНЫЙ ПАЛЬМИТАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА МАГНИЯ

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой 50 мл исследуемой воды, прибавляют 3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором HCl до перехода окраски из желтой в оранжевую. Затем прибавляют 2—3 мл насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и резиновой грушей продувают через жидкость воздух в течение 3 мин. После этого прибавляют 5 капель 1 % раствора фенолфталейна, по каплям 0,1 н. раствор NaOH до устойчивой бледнорозовой окраски и 1 каплю 0,1 н. раствора HCl. Затем раствор титруют пальмитатом (или стеаратом) калия до появления не исчезающей яркорозовой окраски.

Если на титрование будет расходоваться более 8—10 мл раствора пальмитата (или стеарата) калия, определение повторяют, отбирая соответственно меньший объем испытуемой воды и прибавляя его дистиллированной водой до объема 50 мл.

Содержание магния X и X_1 вычисляют по формулам

$$X = \frac{VN 12,16 \cdot 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{VN 1000}{V_1} \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем пальмитата калия, мл;

V_1 — объем испытуемой воды, мл;

N — нормальность раствора едкого натра.

5. ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА МАГНИЯ

Точное трилонометрическое определение иона магния возможно только в отсутствие ионов кальция.

Быстрое и полное отделение кальция в виде оксалата достигается соосаждением его с гидратом окиси железа.

Ход анализа. В стакан отмеривают объем воды (в два раза больший, чем для определения жесткости), прибавляют 5 мл насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и через 10 мин. 1 мл 3% раствора FeCl_3 и 1 мл буферного раствора.¹ Затем раствор фильтруют через плотный фильтр в коническую колбу емкостью 250 мл и обмывают стакан и фильтр 25 мл дистиллированной воды. К фильтрату прибавляют 0,5% раствор индикатора ET-00 и буферный раствор² и титруют раствором трилона Б (стр. 951).

Содержание магния X и X_1 вычисляют по формулам:

$$X = \frac{VN 12,16 \cdot 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{VN 1000}{V_1} \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование магния, мл;
 V_1 — объем исследуемой воды, мл;

N — нормальность раствора трилона Б, устанавливаемая эмпирически в тех же условиях, что и определение иона магния.

Для установлики нормальности раствора трилона Б к 20 мл 0,05 н. стандартного раствора ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) прибавляют 30 мл дистиллированной воды и 5 мл насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Через 10 мин. добавляют 1 мл 3% раствора FeCl_3 , 0,5 мл буферного раствора и фильтруют раствор через плотный фильтр в коническую колбу. Далее промывают стакан и фильтр 25 мл дистиллированной воды, прибавляют к фильтрату 5–6 капель индикатора ET-00 и 1,5 мл буферного раствора и титруют раствором трилона Б, как описано выше.

Нормальность N вычисляют по формуле

$$N = \frac{5 \cdot 0,05}{V}$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование 5 мл 0,05 н. раствора MgCl_2 .

Примечание. При ориентировочном определении иона магния опускают фильтрование раствора для отделения оксалата кальция и титруют трилоном Б до перехода окраски раствора в голубой цвет. Восстановление розовой окраски во внимание не принимают.

Расчет производят по приведенным выше формулам, но значение нормальности трилона устанавливают обычным путем.

¹ Приготовление буферного раствора — см. стр. 952.

² 3–4 капли индикатора и 1 мл буферного раствора на 50 мл титруемого раствора.

Б. РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА МАГНИЯ

Зная общую жесткость воды (C мг-экв/л) и содержание кальция (C_1 мг-экв/л), рассчитывают содержание магния X и X_1 по формулам:

$$X = (C - C_1) 12,16 \text{ мг/л}$$

$$X_1 = (C - C_1) \text{ мг-экв/л}$$

XXI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА СТРОНЦИЯ

Для определения малых количеств стронция в природных водах наиболее приемлемым является спектральный метод.

Определять стронций при значительном его содержании можно методом, основанным на различной растворимости нитратов кальция и стронция в смеси эфира и спирта, в которой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ растворим, а $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ — нерастворим.¹

Ход анализа. В отмеренном объеме воды (250—500 мл) осаждают кальций и стронций в виде оксалатов (стр. 954). Выделенный осадок оксалатов отфильтровывают, промывают и прокалывают. Образовавшиеся окислы переносят в коническую колбу емкостью 50 мл и растворяют в небольшом объеме разбавленной азотной кислоты. Раствор выпаривают на воздушной бане при 130—140° досуха. Остаток высушивают при 150—160° в термостате.

После охлаждения в эксикаторе остаток растирают с 3—4 мл абсолютного спирта стеклянной палочкой с пестикобразным утолщением. Затем колбу закрывают пробкой и оставляют стоять 2 часа, время от времени взбалтывая. После этого в колбу вносят 3—4 мл абсолютного серного эфира, закрывают ее пробкой и оставляют на 12 час., изредка взбалтывая. Кристаллический осадок нитрата стронция отделяют на фильтре, смоченном предварительно спирто-эфирной смесью, и этой же смесью промывают осадок, после чего растворяют его в горячей воде. Раствор нитрата стронция подкисляют серной кислотой и прибавляют равный объем спирта. После стояния в течение суток осадок сульфата стронция отфильтровывают, промывают 50% спиртом, сушат и ссыпают с фильтра. Фильтр сжигают отдельно, зольный остаток вместе с главной массой осадка слабо прокалывают и взвешивают сульфат стронция.

Переводный множитель сульфата стронция на стронций — 0,4770.

XXII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА НАТРИЯ И ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Определения содержания натрия расчетным путем во многих случаях оказывается достаточным. Этот способ дает удовлетвори-

¹ Методы разделения кальция и стронция ацетоном и азотной кислотой — см. раздел «Силикаты».

тельные результаты тогда, когда все остальные катионы и анионы определены с необходимой точностью. Установление общего содержания натрия и калия после отделения мешающих компонентов (кальций, магний, железо, алюминий, кремневая кислота, органические вещества) дает неплохие результаты, но отличается длительностью выполнения.

Лучшим прямым методом определения натрия является уранил-ацетатный метод, который дает хорошие результаты в присутствии солей кальция, магния, бария и калия, если последний содержится в количестве менее 30 мг/мл раствора. Определению мешают ионы лития, стронция и фосфата. Сульфат-ион при соотношении $\frac{K^+}{Na^+} \leq 5$ не мешает определению.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ РАСЧЕТНЫМ ПУТЕМ

В правильно выполненном анализе воды сумма эквивалентов катионов равна сумме эквивалентов анионов.

Зная содержание всех анионов и всех катионов (в мг-экв), за исключением натрия и калия, по разности получают сумму их миллиграмм-эквивалентов.

Пример. В результате анализа установлено следующее содержание ионов в литре воды:

Катионы	мг/л	мг-экв/л
Ca ²⁺	110	5,50
Mg ²⁺	88	7,30
		<hr/> 12,80
Анионы		
SO ₄ ²⁻	148	3,08
Cl ⁻	865	24,40
NO ₃ ⁻	10	0,16
HCO ₃ ⁻	152	2,50
		<hr/> 30,14

Общее содержание ионов натрия и калия равно

$$30,14 - 12,80 = 17,34 \text{ мг-экв/л}$$

Так как содержание калия в природных водах бывает, как правило, очень малым, условно считают полученную разность эквивалентов соответствующей натрию. Для вычисления содержания натрия в мг/л умножают полученное количество миллиграмм-эквивалентов на эквивалентный вес натрия, равный 23. В данном случае находим

$$\text{Содержание } Na^+ = 17,34 \cdot 23 = 598,8 \text{ мг/л}$$

2. ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Для прямого определения общего содержания натрия и калия необходимо отделить их от солей кальция, магния, железа, алюминия, кремневой кислоты и органических веществ. При обработке испытуемой воды аммиачно-спиртовым раствором карбоната аммония кальций выпадает в осадок в виде карбоната; магний выпадает в виде двойной соли состава $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$; железо и алюминий — в виде гидратов окисей. В растворе остаются соли щелочных металлов и аммония, кремневая кислота и органические вещества, удаляемые в дальнейшем ходе анализа.

Ход анализа. Отмеренный объем (100—250 мл) испытуемой воды выпаривают в стакане до 25—50 мл, после чего прибавляют на холоду равный объем аммиачно-спиртового раствора карбоната аммония и оставляют на ночь. На следующий день раствор фильтруют, осадок переносят на фильтр и промывают 6—8 раз аммиачно-спиртовым раствором карбоната аммония.

При значительном содержании солей кальция и магния следует проверить полноту их осаждения. Для этого прибавляют к фильтрату еще некоторое количество осадителя и оставляют раствор на 6 час.

Фильтрат выпаривают в платиновой чашке на слабокипящей водяной бане досуха, затем слегка прокаливают для удаления аммонийных солей. Прокаленный остаток обрабатывают дистиллированной водой. Раствор фильтруют и фильтр промывают горячей дистиллированной водой. Полученный фильтрат выпаривают в платиновой чашке с небольшим избытком соляной кислоты и выделяют кремневую кислоту обычным путем (стр. 929). После этого фильтрат выпаривают во взвешенной платиновой чашке, прибавив 1—2 мл H_2SO_4 (1:1). Выпаривание вначале производят на водяной бане до маслообразной консистенции жидкости, а затем на асбестовой сетке до прекращения выделения белых паров и на голом огне при температуре 800—900° до получения однородной стекловидной массы сульфатов натрия и калия.

Если осадок окрашен солями железа, то его снова растворяют в воде, фильтруют, выпаривают, прокаливают и взвешивают сульфаты щелочных металлов.

Если не имеют в виду производить разделение ионов натрия и калия, полученный вес сульфатов условно пересчитывают на ион натрия.

Переводный множитель сульфата натрия на натрий — 0,3238.

Разделение ионов натрия и калия осуществляют методом, описанным на стр. 969.

Примечание. Производят холостой опыт со всеми применяющимися реактивами и из полученного в испытуемой воде содержания натрия и калия вычитают найденную величину.

Приготовление аммиачно-спиртового раствора карбоната аммония

Смесь 180 мл конц. NH_4OH , 800 мл воды и 900 мл этилового спирта насыщают твердым чистым карбонатом аммония. Через несколько часов отфильтровывают избыток соли и возможные примеси.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА НАТРИЯ УРАНИЛАЦЕТАТНЫМ МЕТОДОМ

Метод основан на осаждении натрия в виде тройного ацетата $(\text{UO}_2)_3\text{ZnNa}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эта соль не растворима в избытке реактива и этиловом эфире, трудно растворима в 95% спирте и растворима в воде.

Ход анализа. Отмеривают объем испытуемой воды с таким расчетом, чтобы в 1 мл ее содержалось не более 8 мг Na, а общее количество натрия в пробе не превышало 20 мг (но было не менее 1 мг). В случае необходимости испытуемую воду разбавляют или концентрируют. Если при выпаривании выпадают соли, их отфильтровывают.

К испытуемой воде прибавляют 10-кратный объем раствора цинк уранилацетата, перемешивают и через 30 мин. фильтруют через тигель № 4 с пористым дном. Осадок промывают раствором осадителя (5 раз по 2 мл), затем 5 раз реактивом для промывания (порциями по 2 мл), 2 раза эфиром, отсасывая каждый раз жидкость до конца. После этого тигель обтирают снаружи фильтровальной бумагой, помещают в футляр весов и через 10 мин. взвешивают.

Для получения веса натрия во взятом объеме воды вес осадка умножают на 0,01495.

Реактивы

1. *Раствор цинкуранилацетата.* 10 г $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ растворяют при нагревании в 6 г 30% раствора CH_3COOH и 49 мл воды. Отдельно растворяют при нагревании 30 г $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в 3 г 30% раствора CH_3COOH и 32 мл воды. Растворы смешивают в горячем состоянии и оставляют на сутки в темном месте, после чего отфильтровывают от выпавшего осадка.

2. *Реактив для промывания.* 0,5 г $(\text{UO}_2)_3\text{ZnNa}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ взбалтывают с 500 мл 95% спирта. Количество реактива, необходимое для промывания осадка, отфильтровывают перед началом работы.

Регенерация уранилацетата

Фильтраты, содержащие соли уранила, взбалтывают с хлоридом натрия. Выпавшую соль отфильтровывают и присоединяют к ней осадки соли после определения натрия. Полученные соли уранила растворяют в воде, осаждают уранил аммиаком, содержащим небольшое количество хлорида аммония, и оставляют на кипящей водяной бане на 5—6 час. Выпавший уранил аммония несколько раз промывают декантацией горячей водой. Осадок переносят на воронку Бюхнера, промывают 3—4 раза водой и растворяют в горячей 70% CH_3COOH . Выделившийся после охлаждения уранилацетат дерекристаллизуют из воды слабодокисленной уксусной кислотой и сушат на воздухе.

XXIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА КАЛИЯ

При определении калия в природных водах и рассолах наибольшего внимания заслуживают кобальтинитритный, хлороплатинатный и дипикриламиновый методы, а также разработанный в последнее время быстрый и точный тетрафенилборатный метод.

1. КОБАЛЬТИНИТРИТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛИЯ (ВЕСОВОЙ ВАРИАНТ)

Гексанитрокобальтиат натрия осаждает калий в виде трудно-растворимого соединения $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$. Весовой вариант метода прост в исполнении и при соблюдении точной прописи анализа дает удовлетворительные результаты. Метод позволяет определить калий при его содержании от десятых долей миллиграмма в 1 л в присутствии веществ, обычно содержащихся в природных водах.

Объем воды для определения калия отмеривают, руководствуясь следующим. При общем содержании растворенных солей до 1 г/л для анализа берут 250—500 мл; при 1—10 г/л берут 100 мл. При большей минерализации воды (более 10 г солей в 1 л) объем пробы берут с таким расчетом, чтобы вес получаемого осадка не превышал 100—300 мг. При содержании солей более 100 г/л воду разбавляют в два раза дистиллированной водой.

Ход анализа. В стакан с испытуемой водой вносят уксусную кислоту из расчета 0,5 мл 15% раствора кислоты на 100 мл воды и выпаривают до объема 50 мл; если при этом выпадают соли, раствор фильтруют через небольшой фильтр и осадок на фильтре промывают несколько раз малыми объемами воды. По охлаждении к раствору прибавляют 2,5 г NaCl (не содержащего калия) ¹ и 40 мл кобальтинитритного реактива. Раствор перемешивают, закрывают стакан часовым стеклом и оставляют на ночь в месте, свободном от паров аммиака.

На следующий день раствор фильтруют через взвешенный тигель № 4 с пористым дном. Осадок вначале промывают декантацией дистиллированной водой, содержащей 50 мл кобальтинитритного реактива в 1 л, переносят осадок на фильтр и промывают его тремя порциями (по 10 мл) чистой дистиллированной воды. Тигель с осадком высушивают при 90—100° и взвешивают.

Для расчета содержания калия в осадке, вследствие непостоянства состава последнего, пользуются эмпирическими коэффициентами (табл. 30).

¹ Хлорид натрия предварительно испытывают на содержание в нем калия. В случае необходимости его перекристаллизовывают несколько раз до полного отделения калия.

XXIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА КАЛИЯ

При определении калия в природных водах и рассолах наибольшего внимания заслуживают кобальтинитритный, хлороплатинатный и дипикриламиновый методы, а также разработанный в последнее время быстрый и точный тетрафенилборатный метод.

1. КОБАЛЬТИНИТРИТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛИЯ (ВЕСОВОЙ ВАРИАНТ)

Гексанитрокобальтиат натрия осаждает калий в виде трудно-растворимого соединения $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$. Весовой вариант метода прост в исполнении и при соблюдении точной прописи анализа дает удовлетворительные результаты. Метод позволяет определить калий при его содержании от десятых долей миллиграмма в 1 л в присутствии веществ, обычно содержащихся в природных водах.

Объем воды для определения калия отмеривают, руководствуясь следующим. При общем содержании растворенных солей до 1 г/л для анализа берут 250—500 мл; при 1—10 г/л берут 100 мл. При большей минерализации воды (более 10 г солей в 1 л) объем пробы берут с таким расчетом, чтобы вес получаемого осадка не превышал 100—300 мг. При содержании солей более 100 г/л воду разбавляют в два раза дистиллированной водой.

Ход анализа. В стакан с испытуемой водой вносят уксусную кислоту из расчета 0,5 мл 15% раствора кислоты на 100 мл воды и выпаривают до объема 50 мл; если при этом выпадают соли, раствор фильтруют через небольшой фильтр и осадок на фильтре промывают несколько раз малыми объемами воды. По охлаждении к раствору прибавляют 2,5 г NaCl (не содержащего калия) ¹ и 40 мл кобальтинитритного реактива. Раствор перемешивают, закрывают стакан часовым стеклом и оставляют на ночь в месте, свободном от паров аммиака.

На следующий день раствор фильтруют через взвешенный тигель № 4 с пористым дном. Осадок вначале промывают декантацией дистиллированной водой, содержащей 50 мл кобальтинитритного реактива в 1 л, переносят осадок на фильтр и промывают его тремя порциями (по 10 мл) чистой дистиллированной воды. Тигель с осадком высушивают при 90—100° и взвешивают.

Для расчета содержания калия в осадке, вследствие непостоянства состава последнего, пользуются эмпирическими коэффициентами (табл. 30).

¹ Хлорид натрия предварительно испытывают на содержание в нем калия. В случае необходимости его перекристаллизовывают несколько раз до полного отделения калия.

12 час. на механической мешалке или оставляют стоять на неделю; в последнем случае пробу взмучивают несколько раз в день.

По окончании операции «насыщения» часть воды отфильтровывают через сухой фильтр, отбирают пипеткой 50 мл прозрачного фильтрата и определяют в нем общую щелочность титрованием 0,1 н. раствором HCl (стр. 974). Одновременно определяют щелочность этой же воды, не взаимодействовавшей с карбонатом кальция.

Содержание агрессивной двуокиси углерода X вычисляют по формуле

$$X = (V - V_1) N 22 \cdot 20 \text{ мг/л}$$

где V — объем соляной кислоты нормальности N , израсходованный на титрование щелочности в 50 мл воды после взбалтывания ее с карбонатом кальция, мл;

V_1 — объем соляной кислоты нормальности N , израсходованный на титрование щелочности в 50 мл воды, не взаимодействовавшей с карбонатом кальция, мл;

22 — количество двуокиси углерода, отвечающее 1 мл 1 н. раствора HCl , мг. Если V оказывается равным V_1 или меньше его, это значит, что исследуемая вода не обладает способностью растворять карбонат кальция.

Содержание карбоната кальция X_1 , растворимого 1 л испытуемой воды, вычисляют по формуле

$$X_1 = X 2,273 \text{ мг/л.}$$

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АГРЕССИВНОЙ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА РАСЧЕТНЫМ ПУТЕМ

Определение агрессивной двуокиси углерода производят с помощью табл. 21 следующим образом. Складывают найденные количества свободной и связанной CO_2 (последнюю получают путем умножения числа миллиграмм-эквивалентов HCO_3^- на 22). Сумму находят в графе А; цифра рядом в графе Б дает сумму связанной и агрессивной CO_2 . Вычитая из последней величины найденное количество связанной CO_2 , получают количество агрессивной CO_2 .

Пример. Содержание свободной CO_2 — 60 мг/л; содержание иона HCO_3^- — 277 мг/л = 4,55 мг-эква. Содержание связанной CO_2 — $4,55 \times 22 = 100$ мг/л. Сумма свободной и связанной CO_2 — 160 мг/л; находим эту цифру по табл. 21 в графе А. Ей соответствует в графе Б цифра 118,1. Получаем количество агрессивной двуокиси углерода

$$118,1 - 100 = 18,1 \text{ мг/л}$$

X. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА, РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ

В щелочном растворе гидрат закиси марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ окисляется кислородом с образованием двуокиси марганца. Последняя окисляет соляную кислоту, выделяя свободный хлор. В присутствии иодида калия хлор вытесняет эквивалентное количество иода, который оттитровывается раствором тиосульфата натрия.

Ход анализа. В пробу воды для определения кислорода, отобранную на месте (стр. 879), прибавляют 5 мл HCl (2:1) и, закрыв

ТАБЛИЦА 30

Эмпирические коэффициенты для вычисления содержания калия

Вес осадка $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$ мг	Коэффициент	Вес осадка $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$ мг	Коэффициент
5	0,175	150	0,158
10	0,174	200	0,156
15	0,173	250	0,154
20	0,172	300	0,152
30	0,171	400	0,150
40	0,170	500	0,148
50	0,169	600	0,146
60	0,167	700	0,144
70	0,165	800	0,142
80	0,164	900	0,141
90	0,162	1000	0,138
100	0,160		

2. КОБАЛЬТИНИТРИТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛИЯ (ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ ВАРИАНТ)

Метод основан на сравнении степени мутности растворов с различным содержанием $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Этим методом калий может визуальным образом определяться при содержании 1,5—15 мг/л. При более высоком содержании калия воду надо предварительно разбавлять.

Турбидиметрический вариант является экспрессным методом, но не точным: с его помощью можно получить только ориентировочные результаты.

В водах, содержащих большие количества иона аммония, определению калия должно предшествовать выпаривание воды и прокаливание сухого остатка.

Ход анализа. В пробирку вносят 5 мл испытуемой воды и прибавляют 0,25 г NaCl и 2,5 мл кобальтинитритного реактива. Одновременно готовят шкалу стандартных растворов и сравнивают испытуемый раствор со стандартным.

Сравнение степени мутности лучше всего производить наблюдением в проходящем свете электрической лампы.

Приготовление шкалы стандартных растворов

В 6 одинаковых пробирок из прозрачного стекла отмеривают 0,5, 1, 2, 3, 4 и 5 мл стандартного раствора хлорида калия, содержащего калия 15 мг/л. Растворы в пробирках доливают до 5 мл дистиллированной водой. В каждую пробирку прибавляют 0,25 г NaCl (не содержащего калия) и 2,5 мл кобальтинитритного реактива, перемешивают и оставляют на 1 час.

Реактивы

Кобальтинитритный реактив. 30 г $Co(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в 60 мл воды. Отдельно растворяют 50 г $NaNO_2$ в 100 мл воды. Оба раствора сливают вместе и прибавляют 10 мл ледяной CH_3COOH . Через сутки отфильтровывают выпавший осадок. Раствор хранят в темном месте.

3. ХЛОРОПЛАТИНАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛИЯ

Метод основан на малой растворимости хлороплатината калия и хорошей растворимости хлороплатината натрия в этиловом спирте. Метод отличается большой точностью и может быть рекомендован в качестве контрольного.

Ход анализа. Вначале выполняют все операции, указанные в ходе анализа кобальтинитритным методом (весовой вариант), с той разницей, что раствор фильтруют не через стеклянный тигель № 4 с пористым дном, а через обыкновенный бумажный беззольный фильтр; кроме того, осадок не промывают водой.

В дальнейшем ход анализа складывается из следующих операций. Фильтр с осадком высушивают в термостате и осадок ссыпают на глянцевитую бумагу. Фильтр озоляют и слабо прокаливают в платиновом тигле, после чего туда вносят осадок и прокаливают несколько минут при температуре красного каления. Разложенный осадок выщелачивают водой и отфильтровывают нерастворимую окись кобальта, фильтрат выпаривают досуха в небольшой фарфоровой чашке, прибавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты, снова выпаривают остаток, выщелачивают горячей водой, если надо — фильтруют, и в растворе осаждают калий в виде хлороплатината прибавлением 10% раствора H_2PtCl_6 .¹ Затем раствор выпаривают на водяной бане до сиропообразного состояния, выделяют и определяют калий, как описано на стр. 109.

Для вычисления содержания калия во взятом для определения объеме воды вес осадка умножают на 0,3993.

4. ДИПИКРИЛАМИНАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛИЯ

Метод основан на малой растворимости дипикриламната калия при большой растворимости дипикриламната натрия и особенно магния. Он рекомендуется для анализа рассолов с высоким и средним содержанием калия. При малом содержании калия и относительно высоком натрия калий отделяется гексанитрокобальтатом натрия и далее определяется дипикриламином методом² (вместо хлороплатинатного).

Ход анализа варьируют в зависимости от содержания натрия и магния в испытуемой воде.

Ход анализа. При малом содержании натрия объем воды для анализа берут с таким расчетом, чтобы в нем содержалось 0,03—0,08 г К. К нему приливают при помешивании 15 мл 0,2 н. раствора

¹ При расчете количества прибавляемого реактива надо учитывать, что 1 мл его осаждают около 15 мг K^+ ; следует брать только небольшой избыток хлороплатината.

² Работа с дипикриламином требует соблюдения ряда предосторожностей. Необходимо надевать резиновые перчатки; хранить препарат следует под слоем воды или в виде растворов его солей.

дипикриламмината магния.¹ Общий объем раствора не должен превышать 50 мл. Выпавшему осадку дипикриламмината калия дают отстояться и затем отфильтровывают его через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном № 3. Если имеется фильтр № 4, то осадок можно фильтровать сразу, без отстаивания. Приставшие к стенкам сосуда частицы осадка переносят на фильтр насыщенным раствором дипикриламмината калия. Осадок на фильтре промывают 1 раз 2—3 мл этого же раствора. Общий объем промывной жидкости не должен превышать 15—20 мл. Затем осадок на фильтре промывают охлажденной дистиллированной водой (1—2 мл) и сильно отсасывают. Тигель с осадком высушивают при 100° до постоянного веса. Более высокая температура приводит к разложению осадка.

Переводные множители: на калий — 0,08195; на хлорид калия — 0,1563; на сульфат калия — 0,1826.

Примечания 1. Если содержание натрия превышает содержание калия не более чем в 35 раз, то начальный объем пробы должен быть 80 мл, а общий объем жидкости (с добавленным осадителем) — не более 100 мл. При содержании натрия, превышающем содержание калия в 100—200 раз, начальный объем пробы увеличивают до 100 мл.

Осадку дают отстояться в течение часа, затем основную массу раствора осторожно сливают через стеклянный тигель с пористым дном (осадок должен остаться в стакане). Образовавшиеся в осадке (при высоких концентрациях хлорида натрия) комки и корочки тщательно измельчают, растирая стеклянной палочкой. Осадок в стакане вторично обрабатывают 40 мл дистиллированной воды и 10—15 мл осадителя, дают пробе отстояться 15—20 мин., переносят осадок в тот же тигель и промывают, как указано выше.

2 Если содержание магния намного превышает содержание калия, то фильтровать осадок следует на следующий день (через 15—20 час.).

5. ТЕТРАФЕНИЛБОРАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА КАЛИЯ

Тетрафенилборат натрия в нейтральных и слабокислых растворах образует с ионом калия осадок тетрафенилбората калия $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$.² [21].

Нами были разработаны условия определения калия весовым методом в водах разнообразного состава и минерализации. Осаждение калия можно производить в кислых растворах ($\text{pH} \sim 1$) в присутствии любых количеств натрия, магния и кальция, которые могут встречаться в природных водах [56].

Осаждение калия может быть также выполнено в щелочной среде ($\text{pH} = 8-9$) в присутствии трилона Б, образующего с кальцием и магнием комплексы, не осаждающиеся тетрафенилборатом.

Ход анализа в кислой среде. В анализируемый раствор добавляют соляную кислоту (1:1), чтобы кислотность раствора была

¹ Приготовление реактива — см. стр. 63.

² Brotz W., Raif P. Z. Anal. chemie, 133, 4 (1951); Reedorff W., Zannier H. Z. Anal. chemie, 140, 1—5 (1953); Flaschka H., Holasek A., Amin A., Z. Anal. chemie, 138, 3—4 (1953).

приблизительно 0,1 н. Затем на холоду добавляют избыток 3% водного раствора $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Раствор перемешивают для ускорения выпадения осадка. Осадок выпадает в виде крупных бесцветных кристаллов. Через 10—15 мин. (после осаждения) осадок фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном № 3 и промывают несколько раз насыщенным раствором $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Чистой водой промывать осадок нельзя, так как растворимость тетрафенилбората калия в 100 мл воды составляет 0,578 мг при 20°.

Тигель с промытым осадком высушивают при 120—130°. Выше этой температуры осадок разлагается.

Переводный множитель на калий — 0,1091.

Ход анализа в щелочной среде. К 200 мл воды добавляют 1—2 капли 1% раствора фенолфталеина, 250 мг сухого трилона Б для связывания в комплекс кальция и магния, по каплям 0,1 н. раствор NaOH до красной окраски фенолфталеина ($\text{pH} = 8-8,5$) и затем 10 мл 3% водного раствора $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Осадок тетрафенилбората калия отделяют и несколько раз промывают промывной жидкостью, затем высушивают при 120° до постоянного веса.

Реактивы

1. **Тетрафенилборат натрия** — 3% раствор. В 100 мл воды растворяют 7 г препарата, содержащего около 50% $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Раствор оставляют на ночь, затем к нему для коагуляции нерастворимого осадка добавляют ~0,5 г $\text{Al}(\text{OH})_3$. Осадок отфильтровывают. 1 мл такого раствора осаждает около 3 мг К.

2. **Промывная жидкость.** К раствору хлорида калия или сульфата калия прибавляют раствор тетрафенилбората натрия. Осадок отфильтровывают и тщательно промывают водой. Полученный осадок взбалтывают с достаточным объемом дистиллированной воды, оставляют стоять на несколько часов, добавляют к нему 0,5—1 г $\text{Al}(\text{OH})_3$ и фильтруют.

XXIV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ЛИТИЯ

Основным методом для определения лития в природных водах является спектральный метод. При относительно большом содержании лития применяют весовой метод.

Весовой метод основан на избирательной растворимости хлорида лития (в отличие от хлоридов натрия и калия) в безводном амиловом спирте. Определению лития должно предшествовать удаление кальция и магния.

Ход анализа. Несколько литров испытуемой воды подкисляют соляной кислотой и упаривают до 100—200 мл. Осаждают сульфатом, фильтрат нейтрализуют аммиаком и выделяют кальций, магний и барий спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония (стр. 965).

По отделении осадка фильтрат выпаривают досуха, слегка прокаливают до удаления аммонийных солей, растворяют в небольшом количестве воды и отфильтровывают нерастворимый остаток. Осаждение остатков щелочноземельных металлов повторяют, вновь

обрабатывая фильтрат спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония. Полученный фильтрат с промывной водой выпаривают досуха, осторожно прокалывают до удаления аммонийных солей, сухой остаток растворяют в небольшом объеме воды и отфильтровывают возможные загрязнения. После этого раствор выпаривают до объема 5 мл, переносят в небольшую колбочку и определяют литий, как описано на стр. 115.

XXV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА АММОНИЯ

Определение иона аммония производят колориметрическим методом с помощью щелочного раствора иодомеркуриата калия — так называемого реактива Несслера. Реактив служит для определения малых содержаний аммиака или ионов аммония. При очень малом содержании аммония испытуемый раствор окрашивается в желтый цвет, при больших содержаниях — выпадает желто-бурый осадок.

В полевых условиях определение выполняют в пробирках с небольшим объемом воды. Стандартной шкалой служит окрашенная пленка.

В стационарных условиях определение выполняют в фотоколориметре или цилиндрах Генера. Колориметрическому определению аммония в водах с большой жесткостью, в окрашенных и сероводородных водах, какими часто являются воды нефтяных месторождений, предшествует выделение аммиака кипячением испытуемой воды с едким натром. Колориметрический метод позволяет определить ион аммония при его содержании 0,05—5 мг/л.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА АММОНИЯ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Исследуемую воду наливают в пробирку до метки 5 мл, всыпают примерно четверть стеклянной лопаточки сегнетовой соли,¹ удержи-

ТАБЛИЦА 31

Шкала для определения содержания аммония

Цвет раствора при рассмотрении сверху	Содержание NH_4^+ , мг/л
Весьма слабожелтый	0,08
Слабожелтый	0,2
Желтый	0,4
Светложелтый	0,8
Желтый	2
Буро-желтый	4
Буро-желтый мутный	10 и более

вающей кальций и магний в растворе, взбалтывают содержимое пробирки до растворения кристаллов и прибавляют 3 капли реактива Несслера. Раствор снова взбалтывают и через 3 мин. сравнивают окраску раствора в пробирке со стандартной шкалой. Сравнение окрасок производят в компараторе, рассматривая раствор в пробирке сверху, как описано на стр. 880.

¹ Сегнетова соль проверяется на содержание иона аммония. Для удаления аммонийных солей сегнетову соль выдерживают 2—3 часа в термостате при 80—90°.

Примерное содержание аммония может быть определено по табл. 31.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА АММОНИЯ В СТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

Исходя из данных полевого или ориентировочного определения, испытуемую воду в случае необходимости разбавляют дистиллированной водой, не содержащей иона аммония. Устанавливают также примерное количество сегнетовой соли, чтобы удержать в растворе щелочноземельные металлы.

Если испытуемая вода обладает большой жесткостью, окрашена или содержит сероводород, — определенный объем ее (100—200 мл) вносят в колбу для перегонки, подщелачивают 10—20 мл 20% раствора NaOH, кипятят 30 мин. и в дистиллате определяют аммиак.

Полумикроопределение иона аммония производят из объема 5 мл воды в приборе, описанном для полумикроопределения нитрат-иона (стр. 1009).

Ход анализа. В цилиндр Генера отмеривают 50 мл исследуемой воды (или дистиллата), прибавляют 1 г сегнетовой соли, 4 мл реактива Несслера и до 100 мл дистиллированной воды, не содержащей аммиака.

В другой цилиндр Генера отмеривают 4 мл стандартного раствора соли аммония, 1 г сегнетовой соли, разбавляют дистиллированной водой, прибавляют 4 мл реактива Несслера и доводят водой до 100 мл. Содержимое цилиндров перемешивают и через 15 мин. колориметрируют.

Содержание иона аммония X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{h_{\text{ст}} V_{0,005} \cdot 1000}{h_{\text{в}} V_1} \text{ мг/л}$$

где $h_{\text{ст}}$ — высота стандартного раствора, мм;

$h_{\text{в}}$ — высота испытуемого раствора, мм;

V — объем стандартного раствора, мл;

V_1 — объем испытуемой воды, мл;

0,005 — количество иона аммония в 1 мл стандартного раствора, мг.

Если перед определением производилось разбавление, перегонка и пр., — все это принимают во внимание при расчете.

Реактивы

1. *Реактив Несслера.* Растирают в фарфоровой ступке 10 г HgI_2 с 3—4 мл дистиллированной воды. К кашице добавляют 5 г KI, перемешивают и прибавляют 100 мл 20% раствора NaOH. Затем раствор вновь перемешивают и оставляют до осветления. Реактив хранят в темноте.

2. *Стандартный раствор соли аммония.* 0,7405 г NH_4Cl , предварительно высушенного при 90°, растворяют в мерной колбе емкостью 1 л и доводят до метки дистиллированной водой, не содержащей иона аммония. Для получения рабочего стандартного раствора 10 мл запасного раствора вносят в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Стандартный раствор содержит 0,005 мг NH_4^+ в 1 мл; его готовят для ежедневного производства анализа.

XXVI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ И КАРБОНАТ- И ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНОВ

Щелочность природных вод образована анионами слабых кислот: HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , HSiO_3^- , SiO_3^{2-} , HPO_4^{2-} и других анионов, гидролизующихся с образованием ионов OH^- , например $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$.

В сероводородных водах заметное значение в щелочности воды приобретает гидросульфидный ион.

Общая щелочность воды выражается в миллиграмм-эквивалентах кислоты, необходимой для ее нейтрализации до значений $\text{pH} \sim 4$.

В большинстве случаев щелочность природных вод вызывается карбонатами и гидрокарбонатами щелочных и щелочноземельных металлов.

Вода, содержащая ион CO_3^{2-} , от прибавления фенолфталеина окрашивается в розовый цвет; HCO_3^- не изменяет окраску индикатора.

Следовательно, ион CO_3^{2-} может быть оттитрован раствором соляной кислоты до перехода окраски фенолфталеина из розовой в бесцветную; последующим титрованием кислотой в присутствии метилового оранжевого может быть определен ион HCO_3^- .

Ионы CO_3^{2-} и HCO_3^- при их совместном присутствии, в случае малых содержаний CO_3^{2-} , определяются титрованием испытуемой воды 0,1 н. раствором HCl , вначале в присутствии фенолфталеина, затем с метиловым оранжевым. При значительном содержании иона CO_3^{2-} более точные результаты дает метод, основанный на перевождении иона HCO_3^- в CO_3^{2-} титрованным раствором едкого натра и определении избытка последнего после осаждения CO_3^{2-} (в виде BaCO_3). Метод применяется для определения CO_3^{2-} и HCO_3^- в содовых водах.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой 50—100 мл испытуемой воды, прибавляют 2—4 капли 0,1% раствора метилового оранжевого и при постоянном помешивании титруют 0,1 н. раствором HCl до перехода желтой окраски раствора в слабо-розовую.

Чтобы лучше замечать изменение перехода окраски, рядом ставят колбу, в которую налили столько же исследуемой воды и прибавлено 2—4 капли 0,1% раствора метилового оранжевого.

Общую щелочность X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{VN \text{ (нн)}}{V_1} \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, мл;
 N — нормальность раствора соляной кислоты;
 V_1 — объем испытуемой воды, мл

Примечание. Окраска раствора изменяется несколько ранее достижения $\text{pH} \sim 4,0$ за счет влияния угольной кислоты. По этой причине в водах с большой щелочностью (более 5 мг-экв/л) для получения более точных результатов через раствор после заметного изменения его окраски продувают воздух, освобожденный от углекислого газа, в течение 3—5 мин. Если после продувания окраска раствора восстанавливается до первоначальной, пробу дотитровывают 0,1 н. раствором HCl до изменения окраски жидкости.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНА ПРИ ОТСУТСТВИИ КАРБОНАТ-ИОНА

Испытуемую воду титруют 0,1 н. раствором HCl , так же как и при определении общей щелочности.

Содержание HCO_3^- X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{VN 61 \cdot 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

где V — объем соляной кислоты, израсходованный на определение, мл;

N — нормальность раствора соляной кислоты;

V_1 — объем исследуемой воды, мл;

61 — количество гидрокарбонат-иона, отвечающее 1 мл 1 н. раствора HCl , мг.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТ- И ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНОВ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Определение CO_3^{2-} и HCO_3^- при их совместном присутствии, в зависимости от содержания CO_3^{2-} , производят одним из вариантов объемного метода, описанных ниже.

Определение при малом содержании карбонат-иона

Ход анализа. В коническую колбу помещают отмеренный объем исследуемой воды (50—100 мл), прибавляют 5 капель 1 % раствора фенolphталейна, осторожно, по каплям, титруют 0,1 н. раствором HCl до обесцвечивания раствора. Отмечают объем израсходованной кислоты. Далее к тому же раствору прибавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором HCl до перехода желтой окраски жидкости в слабо-розовую.

Содержание CO_3^{2-} и HCO_3^- рассчитывают по формулам:

$$\frac{2VN 30 \cdot 1000}{V_1} = \text{CO}_3^{2-} \text{ мг/л}$$

$$\frac{2VN 1000}{V_1} = \text{CO}_3^{2-} \text{ мг-экв/л}$$

$$\frac{(V_2 - V) N 61 \cdot 1000}{V_1} = \text{HCO}_3^- \text{ мг/л}$$

$$\frac{(V_2 - V) N 1000}{V_1} = \text{HCO}_3^- \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование V_1 мл воды с фенолфталеином, мл;

V_2 — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование V_1 мл воды с метиловым оранжевым, мл;

6) — количество HCO_3^- , отвечающее 1 мл 1 н. раствора HCl , мг;

30 — количество CO_3^{2-} , отвечающее 1 мл 1 н. раствора HCl , мг;

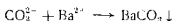
N — нормальность раствора соляной кислоты.

Определение при значительном содержании карбонат-иона

Под действием едкого натра гидрокарбонаты превращаются в карбонаты



Если прибавить затем к раствору хлорид бария, то происходит выпадение карбонатов в виде карбоната бария



Зная количество 0,1 н. раствора HCl , которое израсходовано на титрование общей щелочности ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), и количество 0,1 н. раствора NaOH , затраченное на связывание гидрокарбонатов (определением избытка 0,1 н. раствора NaOH , оставшегося после связывания гидрокарбонатов), можно по разности найти число миллилитров 0,1 н. раствора HCl , затраченное на титрование карбонатов.

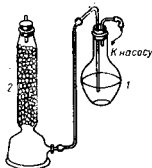


Рис. 21. Прибор для определения CO_3^{2-}

Ход анализа. В 100 мл воды титрованием 0,1 н. раствором HCl определяют общую щелочность. Дальнейшее определение производят в приборе (рис. 21), состоящем из колбы 1 с резиновой пробкой, в которую вставлены две трубки. Одна из них, доходящая почти до дна, соединена с колонкой 2, наполненной натровой известью, а другая с водоструйным насосом. В колбу прибора отмеривают другую пробу воды, прибавляют 8—10 г BaCl_2 и столько миллилитров 0,1 н. раствора NaOH , сколько израсходовано 0,1 н. раствора HCl на определение общей щелочности. Прибавив еще 10 капель фенолфталеина, прибор соединяют с водоструйным насосом и колонкой с натровой известью. Соединенную таким образом колбу нагревают, пустив в действие водоструйный насос (2—3 пузырька воздуха в секунду). Кипятят жидкость 10—15 мин., затем, не разделяния прибор, охлаждают раствор и после охлаждения титруют 0,1 н. раствором HCl до обесцвечивания.

Содержание карбонат-иона X рассчитывают по формуле

$$X = [VN - (V_1N_1 - V_2N)] 30 \frac{1000}{V_3} \text{ мг/л}$$

где V — объем раствора соляной кислоты нормальности N , израсходованный на определение общей щелочности, мл;

V_1 — объем прибавленного раствора едкого натра нормальности N_1 , мл;

V_2 — объем раствора соляной кислоты нормальности N , израсходованный на титрование избытка прибавленного раствора едкого натра, мл;

V_3 — объем испытуемой воды, мл;

30 — количество CO_3^{2-} , отвечающее 1 мл 1 н. раствора HCl , мг.

XXVII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Свободная минеральная кислота содержится в так называемых купоросных водах, связанных своим происхождением с процессами окисления сульфидов. Такие воды имеют кислую реакцию ($\text{pH} < 4$). Они содержат значительные количества тяжелых металлов (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и др.) и поэтому определение свободной кислоты в них обычным путем (титрованием раствором едкого натра) невозможно. Вследствие этого свободную минеральную кислоту определяют методом электрометрического титрования со стеклянным электродом [37].

Установка для титрования (рис. 22) представляет собой стеклянный сосуд 1, закрытый каучуковой пробкой с пятью отверстиями: первое служит для электролитического мостика 2, второе — для стеклянного электрода 3, третье — для бюретки с раствором щелочи 4; через боковую трубку 5 бюретка соединяется с предохранительными склянками Тищенко, содержащими щелочной раствор пирогаллола, и через трубку 6 — со склянкой 7 с раствором щелочи, освобожденным от кислорода продуванием азота; бюретка заполняется раствором щелочи под давлением азота; четвертое отверстие предназначено для трубки 8, соединенной через предохранительный раствор пирогаллола с баллоном азота; пятое — для капиллярной трубки 9 для выпуска азота.

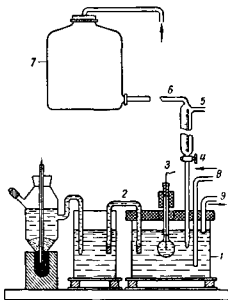


Рис. 22. Установка для электрометрического титрования

Перед началом титрования через раствор в течение 10—15 мин. пропускают азот, после чего, не прекращая тока последнего, производят титрование.

В присутствии сульфата окисного железа перегиб кривой титрования соответствует сумме эквивалентов серной кислоты и окисного железа.

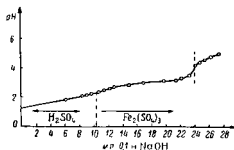


Рис. 23. Кривая титрования 10 мл раствора, содержащего: H_2SO_4 —1,03 мг-экв, Fe^{3+} —1,35 мг-экв, Al^{3+} —0,42 мг-экв. Найдено: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ —2,39 мг-экв, H_2SO_4 —1,04 мг-экв. Ошибка: $\pm 0,97\%$

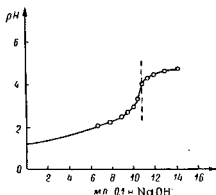


Рис. 24. Кривая титрования 10 мл раствора, содержащего: H_2SO_4 —1,03 мг-экв, Fe^{2+} —0,716 мг-экв, Al^{3+} —0,42 мг-экв. Найдено: H_2SO_4 —1,075 мг-экв. Ошибка: $\pm 4\%$

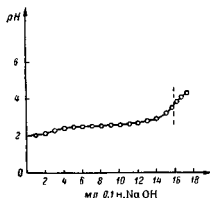
свободной кислоты и окисного железа, определенная титрованием, в некоторых случаях меньше величины эквивалентов окисного железа, определенной в общем ходе анализа.

Для примера приводится кривая потенциометрического титрования пробы купоросной воды № 1 (рис. 25). На нейтрализацию 5 мл воды пошло 1,575 мг-экв щелочи. В общем ходе анализа найдено

перегиба кривой в момент, когда оттитрована свободная кислота, здесь почти не заметно вследствие низкого pH осаждения гидроокиси железа. При отсутствии в воде солей окиси железа перегиб кривой титрования будет соответствовать только содержанию свободной серной кислоты.

В присутствии солей алюминия перегиб кривой титрования в момент, когда оттитрована свободная серная кислота (или сумма эквивалентов кислоты и окисного железа), выражен не резко и лежит около pH = 4, соответствующего началу выпадения гидроокиси алюминия из разбавленных растворов. Почти во всех купоросных водах присутствуют соли алюминия, поэтому кривые потенциометрического титрования свободной кислоты в купоросных водах имеют характер, изображенный на рис. 23 и 24.

При потенциометрическом титровании свободной кислоты в окисленных купоросных водах встречается следующая особенность: величина суммы эквивалентов



1,788 мг-экв Fe^{3+} . Разность в 0,213 мг-экв соответствует содержанию гидроксильных групп, входящих в состав основных солей. В табл. 32 приводятся результаты анализов характерных купоросных вод.

Рис. 25. Кривая титрования 5 мл пробы воды № 1

ТАБЛИЦА 32

Анализы купоросных вод

	Проба № 1			Проба № 2			Проба № 3		
	г/л	мг-экв	% мг-экв	г/л	мг-экв	% мг-экв	г/л	мг-экв	% мг-экв
H^{+}	—	—	—	0,0019	1,92	9,06	0,358	355,0	12,80
K^{+}	0,0117	0,30	0,06	0,0381	1,66	7,84	0,179	7,78	0,28
Na^{+}	0,1150	5,00	0,89	—	—	—	—	—	—
Mg^{2+}	0,3982	32,71	5,68	0,0583	4,79	22,58	0,772	63,51	2,30
Ca^{2+}	0,5052	25,21	4,38	0,1241	6,21	29,28	0,328	16,40	0,60
Fe^{2+}	1,165	41,74	7,24	0,025	0,90	4,24	46,50	1664	60,06
Mn^{3+}	0,0511	1,85	0,32	0,0053	0,19	0,90	0,043	1,54	0,06
Zn^{2+}	0,178	5,44	0,94	0,0498	1,52	7,18	0,230	7,01	0,25
Cu^{2+}	0,4603	14,48	2,52	0,0677	2,12	10,00	6,667	209,8	7,58
Al^{3+}	0,8216	91,32	15,86	0,012	1,35	6,38	3,745	416,5	15,04
Fe^{3+}	6,658	357,7	62,14	0,0101	0,54	2,54	0,530	23,48	1,02
Сумма мг-экв	—	575,76	100,0	—	21,20	100,00	—	2770,02	100,00
SO_4^{2-}	25,77	536,1	92,62	1,018	21,22	99,34	133,46	2781	99,76
Cl^{-}	0,003	0,10	0,02	0,005	0,14	0,64	0,099	2,80	0,10
$\text{H}_3\text{PO}_4^{-}$	Не обнаружено			Не обнаружено			0,247	2,51	0,09
$\text{H}_2\text{AsO}_4^{-}$	0,014	0,10	0,02	0,00014	—	—	0,213	1,51	0,05
ОН, входящий в состав основных солей окисного железа	0,724	42,46	7,34	—	—	—	—	—	—
Сумма мг-экв	—	578,8	100,0	—	21,36	100,00	—	2787,85	100,0
H_2SiO_3	0,250	—	—	0,0477	—	—	0,074	—	—
Сульфатный остаток	39,33	—	—	1,381	—	—	216,4	—	—
pH	2,08	—	—	2,73	—	—	1,03	—	—
Уд. вес 20°/20°	1,033	—	—	1,001	—	—	1,79	—	—

XXVIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА

Сульфат-ион определяют различными методами в зависимости от его содержания и требуемой точности анализа.

При содержании сульфат-иона до 20 мг/л применяют турбидиметрический метод как в полевых, так и в стационарных условиях.

При содержании сульфат-иона 20—70 мг/л в полевых условиях применяют турбидиметрический метод по Бутырину, в стационарных условиях — весовой метод.

При содержании сульфат-иона более 70 мг/л в полевых условиях используют объемные методы: пальмитатный, трилонометрический [34, 54, 65] или иодометрический, в стационарных условиях — весовой метод.

1. ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА

Определение основано на малой растворимости сульфата бария в разбавленном растворе соляной кислоты.

При выполнении определения надо иметь в виду, что точность обеспечивается только при соблюдении всех условий прописи. Это находит свое объяснение в том, что с сульфатом бария могут соосаждаться другие вещества, содержащиеся в растворе.

Ход анализа. В зависимости от предполагаемого содержания сульфат-иона отмеривают 50—500 мл воды с таким расчетом, чтобы в последующем вес осадка сульфата бария не превышал 300 мг. Кроме того, объем воды рассчитывают так, чтобы концентрация сульфат-иона не превышала 25—30 мг в 100 мл раствора; в случае необходимости воду разбавляют. При малом содержании сульфат-иона воду подкисляют соляной кислотой и концентрируют до объема 100 мл. Если при упаривании воды выпадает осадок, его отфильтровывают через плотный бумажный фильтр. На каждые 100 мл раствора прибавляют 2 мл HCl (1 : 1), нагревают до кипения и, при постоянном помешивании стеклянной палочкой, добавляют 10—15 мл горячего 5% раствора BaCl₂.

Раствор с осадком оставляют на тепловой плитке на 3 часа, а затем на холоду на ночь. Раствор проверяют на полноту осаждения и фильтруют через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном № 4. При отсутствии тиглей раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Осадок несколько раз декантируют дистиллированной водой, переносят его на фильтр и промывают до отрицательной реакции на хлор-ион.

Тигли с осадком высушивают при 160—180°. Фильтры с осадком после высушивания переносят во взвешенные тигли и осторожно озолотят. Прокаливание осадка надо вести при хорошем доступе воздуха для окисления могущего частично восстановиться сульфата бария.

Переводный множитель сульфата бария на барий — 0,4115.

Когда сульфат-ион определяют в сероводородных водах из специальной зарядки, взятой на месте (стр. 878), поступают следующим образом. Зарядку взвешивают и тем самым узнают вес взятой воды с реактивом (вес реактива заранее известен). Затем отфильтровывают раствор от осадка сульфида калия, стараясь по возможности его не взмучивать, отвешивают необходимое количество фильтрата и определяют в нем сульфат-ион как описано выше.

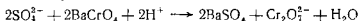
Пример расчета. Если вес испытуемой воды (удельного веса d) с реактивом равен A г, вес реактива — B г и вес отобранной в анализ части фильтрата C г, то объем воды, взятой для анализа

$$V = \frac{(A - B) C}{Ad}$$

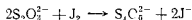
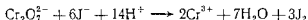
Для вычисления содержания сульфат-иона во взятом объеме воды полученный вес осадка сульфата бария умножают на 0,4115.

2. ОБЪЕМНОЕ ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА

Метод основан на взаимодействии хромата бария с сульфат-ионом в кислой среде, в результате чего выделяется эквивалентное количество бихромат-иона



Бихромат-ион выделяет из иодида калия эквивалентное количество иода, определяемое титрованием тиосульфатом натрия



Ход анализа. В коническую колбу отмеривают 200 мл исследуемой воды. Если содержание сульфат-иона более 250 мг/л, то объем воды отбирают с таким расчетом, чтобы в нем содержалось не более 50 мг SO_4^{2-} , и доводят объем дистиллированной водой до 200 мл. Нагревают воду до кипения и прибавляют к ней 5 мл суспензии хромата бария¹ и 1 мл 2,5 н. раствора HCl.

Раствор кипятят 3—4 мин. до появления бурой окраски, затем нейтрализуют его, прибавляя по каплям 5% раствор NH_4OH до тех пор, пока цвет жидкости не станет желто-зеленым.

Реакцию доводят до нейтральной или очень слабощелочной (проба лакмусовой бумажкой) и охлаждают раствор до 15°, после чего реакцию снова проверяют. Нейтральную смесь переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, дистиллированной водой доводят объем смеси до метки, взбалтывают и фильтруют через складчатый сухой фильтр. Первую порцию фильтрата отбрасывают, затем отмеривают по 100 мл его в две склянки с притертыми пробками и добавляют в каждую из них по 10 мл 10% раствора KJ и по 5 мл 2,5 н. раствора HCl. Оставляют склянки на 20 мин. в холодной воде

¹ Суспензию получают тщательным взбалтыванием 5 г BaCrO_4 в 100 мл дистиллированной воды.

(8—10°). Выделившийся иод титруют 0,05 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, добавляя в конце титрования 2 мл 0,5% раствора крахмала.

При определении сульфат-иона в водах, содержащих восстановители (органические вещества, NO_2^- , Fe^{2+}) или окисляющие вещества (Fe^{3+}), следует вводить поправку, получаемую экспериментально. Для этого в коническую колбу отмеривают такое количество воды, какое было взято для определения сульфат-иона, нагревают до кипения и прибавляют 75 мл 0,05 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 1 мл 2,5 н. раствора HCl . После этого кипятят смесь 3 мин. и нейтрализуют аммиаком до нейтральной реакции по лакмусу. Нейтрализованный раствор переносят в мерную колбу, доводят объем до 250 мл и фильтруют через сухой бумажный фильтр. Первую порцию фильтрата отбрасывают, а затем отбирают по 100 мл его в склянки с притертыми пробками. В дальнейшем поступают так, как описано выше при определении сульфат-иона.

Поправку V вычисляют по формуле

$$V = 2,5V_1N - V_2N \text{ мл}$$

где V_1 — объем раствора тиосульфата натрия нормальности N , израсходованный на титрование 100 мл фильтрата испытуемой пробы с двуххромово-кислым калием, мл;

V_2 — объем раствора тиосульфата натрия нормальности N , израсходованный на титрование 75 мл 0,05 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, мл.

Содержание сульфат-иона X и X_1 вычисляют по формулам

$$X = \frac{(V_3N - V) 32 \cdot 1000}{V_4} \text{ мг/л}^1$$

$$X_1 = \frac{(V_3N - V) 2 \cdot 1000}{3V_4} \text{ мг-экв/л}$$

где V_3 — объем раствора тиосульфата натрия нормальности N , израсходованный на титрование выделившегося иода, мл;

V_4 — объем испытуемой воды, мл;

32 — количество сульфат-иона, отвечающее 1 мл 1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мг,

3. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА ПАЛЬМИТАТНЫМ МЕТОДОМ

Ход анализа. Вначале устанавливают примерное содержание сульфат-иона турбидиметрическим методом по Бутырину.

К 50 мл воды после определения общей жесткости прибавляют 5 мл 0,1 н. раствора BaCl_2 , если содержание сульфат-иона менее 350 мг/л. Если сульфат-иона содержится 350—700 мг/л, то прибавляют 10 мл 0,1 н. раствора BaCl_2 . При большем содержании сульфат-иона берут для анализа соответственно меньший объем воды и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Оттитровывают об-

¹ Если величина поправки V оказывается отрицательной, то

$$X = \frac{(V_3N + V) 32 \cdot 1000}{V_4} \text{ мг/л}$$

щую жесткость (стр. 947), прибавляют точно отмеренное пипеткой необходимое число миллилитров 0,1 н. раствора BaCl_2 и титруют, при постоянном помешивании, пальмитатом или стеаратом калия по каплям до яркорозовой окраски.

На определение жесткости и избытка 0,1 н. раствора BaCl_2 в объеме 50 мл воды не должно расходоваться больше 5—6 мл 0,1 н. раствора пальмитата калия.

Содержание сульфат-иона X и X_1 рассчитывают по формулам

$$X = \frac{(V_2 N_1 - V_1 N) 48 \cdot 1000}{V} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{(V_2 N_1 - V_1 N) 1000}{V} \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем испытуемой воды, мл;

V_1 — объем раствора пальмитата калия, мл;

N — нормальность его;

V_2 — объем раствора хлорида бария, мл;

N_1 — нормальность его.

4. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА

Ход анализа. В пробирку наливают 10 мл исследуемой воды, 2 капли раствора HCl (1:1) и 5 капель 8% раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Содержимое пробирки взбалтывают, через 10 мин. еще раз взбалтывают и сравнивают степень помутнения со стандартными растворами наблюдением сбоку.

Вместо стандартных растворов в полевых условиях используют искусственную мутномерную стандартную шкалу, изготовленную на пленке. Шкала составлена для концентрации сульфат-иона 4, 8, 12, 16 и 20 мг/л.

Степень помутнения сравнивают следующим образом. В одно гнездо полевого мутномера (рис. 20) вставляют пробирку с испытуемой водой, в которую добавлены соляная кислота и нитрат бария; в другое гнездо мутномера вставляют пробирку с испытуемой водой без реактивов. На последнюю пробирку накладывают шкалу и передвигают ее до совпадения с нею степени мутности пробирки.

Приготовление шкалы стандартных растворов

В 4 одинаковые пробирки, градуированные на 10 мл, наливают последовательно 2, 4, 8 и 10 мл стандартного раствора K_2SO_4 , содержащего 10 мг SO_4^{2-} в 1 л. Пробирки доливают дистиллированной водой до 10 мл и затем в каждую из них прибавляют по 2 капли раствора HCl (1:1) и по 5 капель 8% раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

5. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА ПО БУТЫРИНУ

Ход анализа. В мутномерную пробирку (рис. 19) наливают исследуемую воду до высоты 100 мм, прибавляют 5 капель 8% раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и 2 капли HCl (1:1) и перемешивают. Затем пробирку вставляют в гнездо мутномера, через 10 мин. вновь переме-

шнвают жидкость и отбирают ее пипеткой до тех пор, пока не появится

ТАБЛИЦА 33

Определение содержания сульфат-иона по высоте столба жидкости

Высота столба жидкости, мм	Содержание сульфат-иона		Высота столба жидкости, мм	Содержание сульфат-иона	
	мг/л	мг-экв/л		мг/л	мг-экв/л
100	25	0,52	50	50	1,04
95	27	0,56	45	55	1,14
85	30	0,62	41	60	1,25
75	35	0,74	37	65	1,35
65	40	0,83	35	70	1,46
57	45	0,94	33	75	1,56

едва заметное изображение креста. После этого прибавляют несколько капель мутной жидкости, пока изображение на дне пробирки не скроется вновь. Измеряют высоту слоя жидкости и по табл. 33 находят содержание сульфат-иона.

6. ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА

Метод основан на осаждении сульфат-иона титрованным раствором хлорида бария и определении избытка последнего трилоном Б.

При титровании трилоном Б раствора, содержащего ионы бария, установить конец реакции можно только в присутствии ионов магния. Поэтому в тех случаях, когда в исследуемом растворе отсутствуют ионы магния, необходимо их прибавить.

Конец реакции устанавливается нечетко при большом осадке сульфата бария. Для быстрого осаждения и отделения осадка сульфата бария может быть применен в качестве коллектора гидрат окиси железа. Отделить осадок сульфата бария можно также фильтрованием или отстаиванием.

Ход анализа. Определение производят в водах, содержащих сульфат-ион не менее 70—100 мг/л. Объем воды для определения отбирают, пользуясь данными табл. 34.

Объем 0,1 н. раствора BaCl_2 для осаждения берут исходя из содержания сульфат-иона в анализируемой пробе, предварительно ориентировочно устанавливаемое турбидиметрическим методом:

Содержание SO_4^{2-} в определяемом объеме воды, мг	Количество 0,1 н. раствора BaCl_2 , мл
до 10	4
> 20	6
> 30	8
> 40	10

ТАБЛИЦА 34

Шкала для отбора воды на определение сульфат-иона

Общая жесткость воды, мг-экв/л	Объем воды (мл), отбираемый на определение SO_4^{2-}
0,5—7	50
7—15	25
15—50	10

Если во взятом для анализа объеме воды содержится менее 15—20 мг SO_4^{2-} , определение производят без отделения осадка сульфата бария.

Отмеренный объем воды вносят в коническую колбу, нейтрализуют 0,1 н. раствором HCl (в присутствии небольшой бумажки конго до перехода ее окраски из красной в сиреневую), разбавляют дистиллированной водой до 50 мл и прибавляют необходимый объем 0,1 н. раствора BaCl_2 . Затем раствор перемешивают и через 10 мин. приливают 1 мл буферного раствора и 1 мл 0,1 н. раствора MgCl_2 . После этого прибавляют 10 капель индикатора эриохром-черного и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски раствора в синюю. Если переход окраски нечеткий, — добавляют еще 1 мл 0,1 н. раствора MgCl_2 и оттитровывают трилоном Б.

Титрование производят в присутствии «свидетеля», которым является перетитрованная проба.

При содержании сульфат-иона в определяемом объеме воды более 15—20 мг предварительно отделяют сульфат бария. В полевых условиях после нейтрализации воды (по конго) и внесения 0,1 н. раствора BaCl_2 прибавляют 1 мл 5% раствора FeCl_3 и 0,5 мл буферного раствора. Через несколько минут раствор фильтруют через плоский фильтр в коническую колбу емкостью 250 мл и промывают стакан и фильтр 25 мл дистиллированной воды. К фильтрату добавляют 10 капель индикатора, 1 мл буферного раствора и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски раствора в синюю.

Существует другой способ отделения осадка сульфата бария. Взятую для анализа воду разбавляют в стакане до объема 50 мл, прибавляют 0,5 мл HCl (1:1), нагревают до кипения, добавляют необходимый объем 0,1 н. раствора BaCl_2 и кипятят 5 мин. После охлаждения перепосылают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. После отстаивания осторожно (не взмучивая осадка) отбирают пипеткой 50 мл раствора в коническую колбу, прибавляют 1 мл 0,1 н. раствора MgCl_2 , 1 мл буферного раствора, 10 капель индикатора и титруют как описано выше.

Содержание сульфат-иона X и X_1 вычисляют по формулам

$$X = \frac{[VN - (V_1N_1 - V_2N_1 - V_3N_2)] \cdot 48 \cdot 1000}{V_4} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{[VN - (V_1N_1 - V_2N_1 - V_3N_2)] \cdot 1000}{V_4} \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем раствора хлорида бария нормальности N , прибавленный к испытуемому раствору, мл;

V_1 — объем раствора трилона Б нормальности N_1 , израсходованный на титрование, мл;

V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованный на определение жесткости во взятом для анализа объеме воды, мл;

V_3 — объем прибавленного раствора хлорида магния нормальности N_2 , мл;
 V_4 — объем воды, взятый для анализа, мл.

Реактивы

1. *Хлорид магния* — 0,1 н. раствор. Растворяют 10,17 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в дистиллированной воде и доводят объем в мерной колбе емкостью 1 л до метки. Нормальность устанавливают раствором трилона Б.
2. *Буферный раствор*. Растворяют 50 г NH_4Cl в дистиллированной воде, прибавляют 250 мл 25% раствора NH_4OH и воду до 1 л.
3. *Раствор индикатора*. Растворяют 0,5 г эриохромчерного в 10 мл буферного раствора и разбавляют до 100 мл этиловым спиртом.
4. *Раствор хлорного железа*. Растворяют 5 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 100 мл дистиллированной воды.

XXIX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОР-ИОНА

Наиболее точным методом определения больших количеств хлор-иона в природных водах является весовой метод. Вполне удовлетворительные результаты дает объемный argentометрический метод с хроматом калия в качестве индикатора, особенно для вод, содержащих не более 2—3 г хлор-иона в 1 л. Этот метод непрягоден для кислых и сероводородных вод. Для определения хлор-иона в подобных водах применяют роданидный метод.

Малые количества хлор-иона (до 20 мг/л) лучше определять турбидиметрическим методом.

Меркуриметрические методы можно рекомендовать в случаях, когда отсутствует нитрат серебра. Эти методы требуют соблюдения правил работы с ядовитыми реактивами.

Как argentометрическими, так и меркуриметрическими методами определяется общее содержание ионов хлора, брома и иода. Малое содержание ионов брома и иода на точности определения хлор-иона не сказывается. В водах с большим содержанием ионов брома и иода из найденного анализом содержания ионов галогенидов вычитают содержание ионов брома и иода.

1. ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОР-ИОНА

Метод основан на осаждении хлор-иона в азотнокислой среде нитратом серебра. В водах, содержащих сероводород, во избежание выпадения наряду с хлоридом серебра сульфида серебра к отмеренной пробе воды прибавляют 0,5 г $NaHCO_3$ и 5 мл 5% раствора H_2O_2 , после чего раствор кипятят для удаления избытка перекиси водорода.

Ход анализа. Пробу исследуемой воды, содержащей не более 0,10 г Cl^- , разбавляют дистиллированной водой до 200 мл, прибавляют 2 мл HNO_3 (1:1) и при перемешивании на холоду приливают 2% раствор $AgNO_3$ до прекращения выпадения осадка. Помешивая раствор, сбивают хлорид серебра в хлопья и к посветлевшему раствору прибавляют новую порцию нитрата серебра. Когда осадок полностью выделится, раствор при помешивании нагревают

до 70—80° и оставляют в темноте на холоду на несколько часов, после чего фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном № 4 (или тигель Луча с асбестовой набивкой).

Осадок промывают водой, подкисленной азотной кислотой, до отрицательной реакции на ион серебра, после чего промывают 1 раз чистой водой. Тигель с осадком сушат до постоянного веса при температуре 120°.

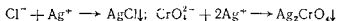
Переводный множитель хлорида серебра на хлор — 0,2474.

Если в исследуемой воде присутствуют ионы брома и иода, их содержания пересчитывают на соответствующие содержания солей серебра и вычитают их из веса осадка галогенида серебра.

Переводные множители: брома в бромид серебра — 2,3498, иода в иодид серебра — 1,850.

2. ОБЪЕМНОЕ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОР-ИОНА С ИНДИКАТОРОМ — ХРОМАТОМ КАЛИЯ

Определение основано на титровании хлор-иона в нейтральной или очень слабощелочной среде раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия. Первая капля избыточного нитрата серебра образует осадок хромата серебра, окрашивающего раствор в бурый цвет



Производят два определения: ориентировочное и точное. Если по данным ориентировочного определения вода содержит большое количество хлор-иона, то для точного определения ее разбавляют дистиллированной водой. Объем разбавленной воды для точного определения отбирают с таким расчетом, чтобы на 1 определение расходовалось 5—10 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 .

Ориентировочное определение. В пробирку отмеривают пипеткой 1 мл исследуемой воды и прибавляют 1 каплю 10% раствора K_2CrO_4 . Затем при постоянном помешивании прибавляют из бюретки по каплям 0,1 н. раствор AgNO_3 до появления исчезающей бурой окраски.

Содержание хлор-иона X рассчитывают по формуле

$$X = VN 35,5 \cdot 1000 \text{ мг/л}$$

где V — объем раствора нитрата серебра нормальности N , израсходованный на определение хлора в 1 мл воды, мл.

Точное определение. Если при ориентировочном определении найденное содержание хлор-иона не превышает 400 мг/л, точное определение производят в 50 мл воды (при более высоком содержании отбирают соответственно меньшее количество исследуемой воды). К испытываемой воде прибавляют 0,5 мл 10% раствора K_2CrO_4 и при постоянном помешивании титруют 0,1 н. раствором AgNO_3 до появления исчезающей бурой окраски жидкости.

Содержание хлор-иона X и X_1 рассчитывают по формулам

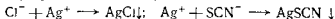
$$X = \frac{V_1 N 35,46 \cdot 1000}{V} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{V_1 N 1000}{V} \text{ мг-экв/л}$$

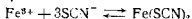
где V_1 — объем раствора нитрата серебра, мл;
 N — нормальность раствора нитрата серебра;
 V — объем испытуемой воды, мл.

3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИОНА МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ

Осаждение хлор-иона производят в азотнокислой среде избытком нитрата серебра. Последний оттитровывают роданидом аммония или калия в присутствии индикатора — железоаммонийных квасцов

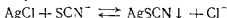


Как только заканчивается осаждение серебра, роданид аммония образует с железоаммонийными квасцами роданид железа, окрашивающий раствор в красный цвет



Это определение дает точные результаты только при соблюдении условий, исключающих ошибку, связанную со значительно большей растворимостью хлорида серебра сравнительно с роданидом серебра.

При обратном титровании избытка ионов серебра роданидом аммония возможна реакция



Чтобы избежать этого, надо отделить осадок хлорида серебра от раствора, содержащего ионы серебра, или прибавить к раствору нитробензол, не смешивающийся с водой.

При взбалтывании раствора хлорид серебра сбивается в комки на границе обеих жидкостей; нитробензол защищает осадок от водного раствора, что понижает скорость растворения хлорида серебра, а следовательно и скорость его реакции с роданидом.

Ход анализа. Если в воде присутствуют сероводород или органические вещества, восстанавливающие серебро, к отмеренному объему воды, содержащему не более 10—20 мг Cl^- , прибавляют 1 мл HNO_3 (1:2) и 0,1 н. раствор KMnO_4 до розовой окраски, не исчезающей в течение 5—10 мин. Затем к воде прибавляют 1 мл нитробензола, 10 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 и взбалтывают до тех пор, пока осадок не соберется в хлопья. Затем прибавляют 1 мл раствора железоаммонийных квасцов и оттитровывают избыток серебра 0,1 н. раствором NH_4SCN до появления не исчезающей около 1 мин. красно-коричневой окраски. Если окраска появится от первых капель роданида аммония, определение повторяют с меньшим объемом воды.

Содержание хлор-иона X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1N - V_2N_1) 35,46 \cdot 1000}{V} \text{ мг/л}$$

где V — объем испытуемой воды, мл;

V_1 — объем прибавленного нитрата серебра, мл;

N — нормальность его;

V_2 — объем роданида аммония, пошедший на обратное титрование, мл;

N_1 — нормальность его.

Реактивы

1. Роданид аммония или роданид калия — 0,1 н. раствор. 8 г NH_4SCN или 10 г KSCN растворяют в 1 л дистиллированной воды и устанавливают нормальность с помощью 0,1 н. раствора AgNO_3 .

2. Раствор железосамонийных квасцов. К насыщенному раствору квасцов (около 14 г на 100 мл) прибавляют концентрированную азотную кислоту до исчезновения бурой окраски и затем еще небольшое количество ее.

4. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДА

Ход анализа. В пробирку вносят 10 мл исследуемой воды, прибавляют 5 капель 5% раствора AgNO_3 и 2 капли HNO_3 (1:1) и спустя 1 мин. сравнивают степень помутнения исследуемой воды с помутнением стандартных растворов. Сравнение производят, рассматривая пробирки сбоку на черном фоне.

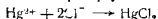
Приготовление шкалы стандартных растворов

В несколько одинаковых пробирок, градуированных на 10 мл, вносят последовательно 1, 2, 3, 4 и 5 мл стандартного раствора хлорида натрия, содержащего 10 мг Cl^- в 1 л. Объем жидкости в пробирках доводят дистиллированной водой до 10 мл и прибавляют в каждую пробирку по 2 капли HNO_3 (1:1) и по 5 капель 5% раствора AgNO_3 .

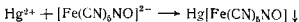
5. МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИДА

Определение с нитропруссидом натрия в качестве индикатора

Нитрат двувалентной ртути образует с хлор-ионом растворимый, но мало диссоциированный хлорид ртути



Эквивалентная точка устанавливается с помощью индикатора нитропрусида натрия, с которым ионы ртути образуют белый осадок нитропрусида ртути



Метод применим для определения хлор-иона в сильноокислых растворах.

Ход анализа. В коническую колбу отмеривают испытуемую воду с таким расчетом, чтобы на титрование хлор-иона расходовалось не более 10—20 мл 0,1 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Прибавляют 1 мл HNO_3 (1 : 5), 10% раствор нитропруссиды натрия (0,1 мл на каждые 10 мл раствора) и титруют 0,1 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до появления слабой исчезающей муты.

Одновременно производят титрование холостой пробы со всеми применявшимися реактивами для введения поправки.

Содержание хлор-иона X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) N \cdot 35,45 \cdot 1000}{V_2} \text{ мг/л}$$

где V — объем раствора нитрата двувалентной ртути нормальности N , израсходованный на определение хлор-иона в V_1 мл воды, мл;

V_2 — объем раствора нитрата двувалентной ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, израсходованный на титрование холостой пробы, мл.

Определение с дифенилкарбазоном в качестве индикатора

Эквивалентная точка может быть также установлена с дифенилкарбазоном, образующим с ионами двувалентной ртути соединение, окрашенное в фиолетовый цвет.

Значительную роль в получении удовлетворительных результатов играет pH титруемого раствора, который с помощью индикатора бромфеноловый синий должен поддерживаться в пределах 3,0—3,5.¹

Ход анализа. В коническую колбу отмеривают испытуемую воду с таким расчетом, чтобы в ней содержалось не более 1—2 мг-экв Cl^- . Разбавляют дистиллированной водой до 50 мл, прибавляют 10 капель индикатора, состоящего из смеси бромфенолового синего и дифенилкарбазона. Затем нейтрализуют раствор 0,05 н. раствором HNO_3 до перехода окраски в желтый цвет, после чего прибавляют еще 0,5 мл 0,05 н. раствора HNO_3 и титруют по каплям 0,1 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до сине-фиолетового цвета.

Реактивы

1. 0,1 н. раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ для определения хлор-иона с нитропруссидом. 16,3 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ растворяют в 50 мл HNO_3 (1 : 1) и переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки дистиллированной водой.

2. 0,1 н. раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ для определения хлор-иона с дифенилкарбазоном. 16,3 г $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды, содержащей 1—1,5 мл конц. HNO_3 , и разбавляют раствор водой до 1 л.

Нормальность растворов нитрата ртути устанавливают по 0,1 н. раствору NaCl в точно таких же условиях, которые описаны для определения хлор-иона.

3. Раствор нитропруссиды. Растворяют 10 г $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды и сохраняют раствор в темной склянке. Если раствор станет зеленым — он не пригоден.

¹ Clarke F. Analyt. Chem., 22, 553, 1458 (1950).

4 Раствор смешанного индикатора. 0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бром-фенолового синего переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки 95% раствором этилового спирта

5 Азотная кислота ~0,05 н. Приготавливается разведением 3,2 мл конц. HNO_3 водой до 1 л.

XXX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМ-ИОНА

Бром-ион определяют различными методами. Ориентировочное определение малых количеств брома производят колориметрическим методом с фуксиносерной кислотой. Чувствительность метода — 2 мг/л.

Объемный иодометрический метод позволяет определить бром в широких пределах концентрации с достаточной точностью. Определение малых количеств брома (меньше 1 мг/л) с помощью этого метода может встретить затруднения вследствие большой поправки на холостой опыт.

Объемный метод А. Г. Байчикова применяют для определения брома при его содержании от 50 мг/л и более. Этот метод пригоден для полевых работ.

Колориметрический метод определения брома с флуоресцином [52] позволяет определить бром при его содержании от 0,2 мг/л и может быть использован в экспедиционных условиях.

Точным, но трудоемким является электрометрический метод определения брома. Непременным условием применения метода является невысокое соотношение хлора к бром, для чего необходимо предварительно отделить бром от основной массы хлора.

Полярграфический метод [4, 5, 35] позволяет определить бром с удовлетворительной точностью при его содержании 10^{-3} г/л и более. Хлор не препятствует определению; иод может быть определен одновременно с бромом. Метод проверен на хлоркальциевых и щелочных водах.

1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМ-ИОНА С ФУКСИНОСЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

При действии свободного брома на бесцветный раствор фуксиносерной кислоты образуется бромпроизводное розанилина, окрашенное в розовый цвет.

Полученную окраску сравнивают с окраской стандартного раствора. Присутствие ионов хлора и иода определению не мешает.

Ход анализа. 10 мл испытуемой воды помещают в пробирку с притертой пробкой емкостью 20 мл и с меткой 10 мл. К воде последовательно прибавляют 8 капель HCl , 8 капель 10% раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 2 мл конц. H_2SO_4 .

Раствор осторожно перемешивают и охлаждают до комнатной температуры. Затем к жидкости в пробирке прибавляют 1 мл раствора фуксиносерной кислоты, тщательно перемешивают и вносят

2 мл хлороформа. Закрыв пробирку притертой стеклянной пробкой, смесь энергично встряхивают в течение 1 мин.

Одновременно готовят шкалу стандартных растворов бромид калия (0,01 мг Br^- в 1 мл). Стандартный раствор объемом 1—9 мл помещают с интервалом в 2 мл в 5 пробирок с меткой на 10 мл и доводят объем до 10 мл дистиллированной водой. К стандартным растворам приливают те же реактивы и в той же последовательности, что и к исследуемой воде. После встряхивания и отстаивания сравнивают окраски. Окраска хлороформенного слоя испытуемой воды не должна быть интенсивней наиболее окрашенного стандартного раствора. В противном случае испытуемую воду разбавляют в несколько раз дистиллированной водой и повторяют определение.

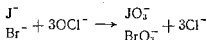
В испытуемой воде содержится столько же бром-иона, сколько в стандартном растворе, хлороформенный слой которого совпал по цвету с хлороформенным слоем в пробирке с исследуемой водой. Если вода разбавлялась, результат определения умножают на кратность разбавлений.

Реактивы

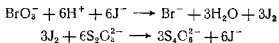
1. *Раствор фуксинасерной кислоты.* 1 г основного фуксина растворяют при нагревании в 1 л дистиллированной воды. 100 мл этого раствора приливают к 1 л H_2SO_4 (1:20). После обесцвечивания, которое наступает через несколько часов, реактив готов к употреблению.
2. *Стандартный раствор бромида калия.* 0,1489 г KBr растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л и доводят водой до метки. 100 мл этого раствора разбавляют до 1 л дистиллированной водой. 1 мл стандартного рабочего раствора содержит 0,01 мг Br^- .

2. ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ БРОМА И ИОДА

Метод основан на окислении ионов брома и иода соответственно до иодат-иона и бромат-иона с помощью раствора гипохлорита калия



Избыток гипохлорита разрушают формиатом натрия. Количество образовавшегося иодата и бромата определяют иодометрическим методом:



Ход анализа. В коническую колбу емкостью 100—200 мл отмеривают пипеткой 25—50 мл испытуемой воды, прибавляют 2 капли 0,1% раствора метилового оранжевого и нейтрализуют 0,2 н. рас-

твором H_2SO_4 . Затем прибавляют 1 г KH_2PO_4 и 5—10 мл 1 н. щелочного раствора гипохлорита калия. Раствор помещают в кипящую водяную баню и нагревают в течение 5—6 мин., после чего прибавляют 5—10 мл 20% раствора HCOONa , переносят на песчаную баню, нагревают до кипения и кипятят в течение 2,5—3 мин. Затем раствор охлаждают и прибавляют 1 г KJ . Если после этого он останется бесцветным (что указывает на полное разрушение гипохлорита), прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:4), 1 мл 1% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (катализатор) и титруют выделившийся иод 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии 5 капель 1% раствора крахмала до обесцвечивания раствора.¹

Общее содержание ионов брома и иода A с учетом результатов титрования холостой пробы условно пересчитывают на бром по формуле

$$A = \frac{VT_{\text{Br}} 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

где V — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование V_1 мл испытуемой воды, мл,

T_{Br} — количество бромат-иона, соответствующее 1 мл применявшегося раствора тиосульфата натрия, мг.

Если известно содержание иода в испытуемой воде, то содержание брома X рассчитывают по формуле

$$X = \left(\frac{A}{75,92} - \frac{B}{126,92} \right) 79,92 \text{ мг/л}$$

где A — общее содержание ионов брома и иода, мг/л;

B — содержание иод-иона, мг/л;

79,92 — эквивалентный вес бром-иона;

126,92 — эквивалентный вес иод-иона.

Наряду с определением бром-иона в анализируемой пробе его определяют в холостой пробе со всеми реактивами в том же количестве и в тех же условиях, что и в анализируемой пробе.

Объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на холостую пробу, вычитают из объема тиосульфата натрия, израсходованного на анализируемый раствор.

Примечание. При анализе рассолов, содержащих магниев-ион более 75 мг-экв/лг, на определение бром-иона берут 5—10 г рассола и разбавляют дистиллированной водой до 25—50 мл.

При анализе рассолов, содержащих бром-ион свыше 500 мг/лг, на определение берут 5—10 г рассола и разводят дистиллированной водой до 25—50 мл.

Реактивы

1. Раствор гипохлорита калия. Приготовление — см. «Препаративная работа», стр. 71.

2. Раствор тиосульфата натрия — 0,05 н. Растворяют 12,5 г х. ч. кристаллического $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в воде и разбавляют до 1 л свеженормализованной холодной дистиллированной водой. Для предохранения от микрорганов к раствору прибавляют 1 мл хлороформа. Титр раствора устанавливают (через

¹ Раствор, в котором оттитрован иод, выделенный BrO_3^- и JO_3^- , вскоре вновь начинает выделять иод, что вызывается наличием некоторого количества ClO_3^- . При правильной работе и хорошем качестве гипохлорита это наступает через 10—15 мин.

10 дней после приготовления) по 0,05 н. раствору KBr в тех же условиях, в которых определялось общее содержание ионов брома и иода; 0,01 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ готовят соответствующим разбавлением 0,05 н. раствора.

Титр тиосульфата натрия или количество бром-иона T_{Br} , отвечающее 1 мл раствора его, вычисляют по формуле

$$T_{\text{Br}} = \frac{79,92NV}{6V_1} \text{ мг}$$

где V — объем раствора бромидов калия нормальности N , взятый для определения титра тиосульфата натрия, мл;

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на определение титра, мл.

Титр тиосульфата натрия проверяют ежемесячно.

3. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМ-ИОНА по БАЙЧИКОВУ

Определение основано на окислении бром-иона до свободного брома и иодид-иона до иодат-иона перманганатом калия с последующей экстракцией брома хлороформом. Для полного отделения

ТАБЛИЦА 35

Степень минерализации воды и объем прибавляемой кислоты

Минерализация воды, г/л	Объем H_2SO_4 (1:1) на 50 мл исследуемой воды, мл
до 1	27
1	23
2	20
3	18
5	14
10	12
20	11
40	10
60	9,5

от хлора бром вновь восстанавливают до бромидов раствором сульфита натрия; бромиды вторично окисляют перманганатом калия и экстрагируют хлороформом. К хлороформенному раствору, содержащему бром, добавляют раствор иодида калия и выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия.

Ход анализа. В делительную воронку емкостью 250 мл отмеривают (в зависимости от предполагаемого содержания брома) 50 или 100 мл испытуемой воды. За-

тем прибавляют серную кислоту (1:1), объем которой определяется степенью минерализации испытуемой воды (табл. 35).

Примечание. Указанные в табл. 35 объемы серной кислоты относятся к водам с содержанием бром-иона не ниже 70 мг/л. Объем кислоты, прибавляемой к воде, содержащей бром-иона менее 70 мг/л, уменьшают в два раза.

После прибавления серной кислоты в исследуемую воду вносят 25 мл хлороформа и по каплям 0,2% раствор KMnO_4 до устойчивой в течение 2—3 мин. окраски. Смесь энергично взбалтывают; бром при этом переходит в хлороформ, окрашивая его в желтый или слабокоричневый цвет.

После отстаивания отделяют слой хлороформа и перепосылают его в другую делительную воронку, в которую налито 25 мл H_2SO_4 .

(1:1) и 10—15 мл дистиллированной воды. В первую делительную воронку снова наливают 15—20 мл хлороформа и повторяют экстракцию брома. Отстоявшуюся вытяжку хлороформа присоединяют к первой вытяжке. Экстракцию брома продолжают до тех пор, пока последние две вытяжки хлороформа не станут бесцветны. Обычно требуются 2—5 экстракций. Если при экстракции брома хлороформом водный слой обесцвечивается, к раствору добавляют еще 0,2% раствора KMnO_4 до розовой окраски.

К соединенным хлороформным вытяжкам при энергичном встряхивании добавляют по каплям 5% свежеприготовленный раствор сульфита натрия до полного обесцвечивания, затем 0,2% раствор KMnO_4 до стойкого окрашивания водного раствора, после чего все вновь энергично взбалтывают.

После отстаивания слой хлороформа отделяют в склянку с притертой пробкой емкостью 200—250 мл, в которую предварительно наливают 15—20 мл дистиллированной воды. Экстракцию брома повторяют до тех пор, пока последние две вытяжки хлороформа не будут бесцветны; каждый раз берут по 15 мл хлороформа.

К вытяжкам хлороформа прибавляют 2—3 мл 1—2% раствора KI и при энергичном встряхивании титруют выделившийся иод 0,02 н. или 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В конце титрования (слаборозовая окраска хлороформа) добавляют 1 мл свежеприготовленного 1% раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания водного слоя.

Содержание брома X и X_1 рассчитывают по формулам

$$X = \frac{VN \cdot 79,92 \cdot 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

$$X_1 = \frac{VN \cdot 1000}{V_1} \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем раствора тиосульфата нормальности N , израсходованный на определение бром-иона в V_1 мл воды, мл;

79,92 — количество бром-иона, отвечающее 1 мл 1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мг.

Примечания 1. Мутные и окрашенные воды предварительно обрабатывают раствором сульфата алюминия К 250 мл воды прибавляют 25 мл 10% раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и перемешивают. Выпавший осадок отфильтровывают и определяют бром-ион как описано выше, учитывая разбавление раствором сульфата алюминия.

2. Воды со значительным содержанием сероводорода предварительно окисляют в щелочном растворе перекисью водорода. Для этого к отмеренному объему воды прибавляют 0,5 г NaHCO_3 , 5 мл 3% раствора H_2O_2 , нагревают до кипения и кипятят 10 мин., после чего охлаждают и нейтрализуют серной кислотой в присутствии метилового оранжевого.

3. Воду со степенью минерализации свыше 50 г/л соответственно разбавляют.

4. Отработанный хлороформ собирают, очищают перегонкой и вновь используют для определения брома.

4. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМ-ИОНА С ФЛЮОРЕСЦЕИНОМ

Определение основано на взаимодействии свободного брома с флуоресцеином, в результате которого образуется тетрабром-флуоресцин красного цвета. Хлор и иод препятствуют определению, поэтому их необходимо предварительно отделить.

Ход анализа. Определение состоит из двух операций: 1) отделение брома от хлора и иода и 2) отгонка брома в раствор флуоресцина.

Первую операцию производят с 25 мл воды по методу, описанному на стр. 994, до момента восстановления элементарного брома

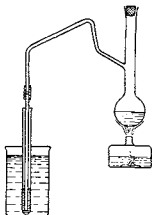


Рис. 26. Прибор для отгонки брома

в бром-ион.¹ Далее хлороформенные экстракты промывают раствором серной кислоты и перманганата калия для более полного отделения хлора. Для этого к соединенным хлороформенным вытяжкам прибавляют 50 мл H_2SO_4 (1:5), несколько капель 0.2% раствора $KMnO_4$ (до розовой окраски), перемешивают и хлороформенный слой переносят в чистую делительную воронку.² К слою хлороформа прибавляют 25 мл дистиллированной воды, примерно 5—10 мг сухого Na_2SO_3 и встряхивают смесь в течение 1 мин. Если слой хлороформа был окрашен бромом, то сульфит натрия прибавляют небольшими порциями и встряхивают до обесцвечивания.

После отстаивания слой хлороформа отделяют,³ а водный раствор из делительной воронки сливают в сухой стаканчик и приступают к отгонке брома в раствор флуоресцина. Для этого 5 мл раствора помещают в круглодонную колбу (рис. 26) емкостью 100 мл с отводной трубкой. Туда же прибавляют 2 мл 0.2% раствора $KMnO_4$, 1 мл насыщенного раствора $KHSO_4$ ⁴ и опускают стеклянные капилляры. Смесь перемешивают, закрывают колбу пробкой и помещают отводную трубку в пробирку емкостью 20—30 мл

¹ Так как на определение берут 25 мл воды, то соответственно уменьшают объем серной кислоты (табл. 35, стр. 994).

² Используется воронка, в которой производилась экстракция. Оставшийся водный слой выливают и воронку тщательно ополаскивают водопроводной и дистиллированной водой.

³ Хлороформ промывают 50 мл воды с несколькими миллиграммами сульфита натрия. Промытый хлороформ используют для последующего определения брома.

⁴ К 100 мл дистиллированной воды прибавляют на холоду 60 г $KHSO_4$. Оставляют на сутки, периодически взбалтывая.

с меткой на 15 мл, в которую предварительно отмерено 5 мл 0,0015% раствора флуоресцеина. Трубка должна быть погружена в раствор. Для охлаждения приемник-пробирку помещают в банку емкостью 500 мл с водопроводной водой. На дно банки кладут несколько кусочков бумаги для предохранения пробирки от действия ударов.

Колбу нагревают на спиртовке. Перегонку продолжают около 5 мин., собирая в приемник примерно 2,5—3 мл дестиллата. Затем разъединяют приемник и отводную трубку и прекращают нагревание. Дестиллат доливают до метки (15 мл) дестиллированной водой и после охлаждения сравнивают его окраску с окрасками шкалы стандартных растворов. Сравнение окрасок производят на белом фоне, наблюдая окраску жидкости в пробирке сбоку.

Если раствор в приемнике обесцвечивается, значит флуоресцеина на реакцию с бромом не хватило, тогда определение повторяют, исходя из 1 мл испытуемого раствора, доводя объем его водой до 5 мл. Если и в этом случае раствор в приемнике обесцвечивается, разбавляют испытуемый раствор в 10 раз и на определение берут 5 мл или, если понадобится, 1 мл.

В исследуемой воде содержится столько брома, сколько содержится в стандартном растворе, окраска которого совпадает с окраской испытуемого раствора. Если раствор разбавлялся — результат определения умножают на кратность разбавления.

Примечания. 1. Для определения бром-иона в количествах меньших чем 2 мг/л берут 250—500 мл исследуемой воды, а для переведения брома из хлороформных вытяжек в водный раствор с помощью сульфата натрия берут 25 мл дестиллированной воды, концентрируя тем самым исследуемую воду в 10—20 раз.

2. Мутные, окрашенные и сероводородные воды предварительно обрабатывают, как указано на стр. 995.

Приготовление шкалы стандартных растворов

Стандартную шкалу получают следующим образом. В 7 пробирок с 5 мл 0,0015% раствора флуоресцеина отгоняют бром из растворов бромидов натрия объемом 5 мл, содержащих 2, 4, 6, 8, 10, 15 и 20 мг Br^- в 1 л.

Для отгонки брома можно также пользоваться одним раствором бромидов, содержащим 20 мг Br^- в 1 л. В этом случае в перегонную колбу отмеривают 5, 3,75, 2, 1,5, 1 и 0,5 мл раствора бромидов, дополняя объем дестиллированной водой до 5 мл.

Окраска шкалы стандартных растворов сохраняется в течение 2 дней.

Приготовление 0,0015% раствора флуоресцеина

0,1 г флуоресцеина растирают стеклянным пестиком на часовом стекле с 0,5 мл 0,1 н раствора NaOH , затем прибавляют еще 4,5 мл 0,1 н раствора NaOH , переносят все в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки дестиллированной водой. Раствор оставляют до следующего дня, периодически взбалтывая.

Если раствор мутный, его фильтруют в сухую колбу через сухой фильтр. 1,5 мл приготовленного раствора разбавляют дестиллированной водой в мерной колбе до 100 мл. Раствор хранят в темноте.

5. ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМ-ИОНА

Электрометрическому определению брома предшествует операция отделения брома от хлора. Способ отделения описан на стр. 994—995.

Хлороформенные вытяжки собирают в делительную воронку, в которую предварительно наливают 50—75 мл дистиллированной воды, и при встряхивании прибавляют по каплям свежеприготовленный 5% раствор Na_2SO_3 до полного обесцвечивания хлороформа.

После отстаивания отделяют хлороформ от водного раствора, собирая его в склянку с притертой пробкой.¹ Водный раствор, содержащий бром-ион, спускают в стакан емкостью 200—250 мл и ополаскивают делительную воронку дистиллированной водой. Избыток сульфита натрия окисляют 0,2% KMnO_4 , прибавляя его до розового окрашивания раствора, после чего снова обесцвечивают раствор 1 каплей Na_2SO_3 . К полученному раствору прибавляют 15—20 капель конц. HNO_3 и приступают к потенциометрическому титрованию.

Примечания. 1. Мутные, окрашенные и сероводородные воды предварительно обрабатывают, как описано на стр. 995.

2. Если слой хлороформа при экстракции плохо отделяется от водного слоя, образуя эмульсию, то после восстановления брома сульфитом натрия производят повторное выделение брома раствором перманганата калия и экстракцию хлороформом.

Потенциометрическое титрование. В раствор, подготовленный к титрованию, опускают серебряный электрод,² устанавливают автоматическую мешалку и с помощью агар-агарового сифона соединяют раствор с каломельным электродом.

К потенциометру (типа ПВ-2, рис. 13) присоединяют испытуемый элемент, аккумулятор (4 в), стрелочный гальванометр и нормальный элемент. В качестве нуль-инструмента может быть использован гальванометр чувствительностью $0,1 \cdot 10^{-6}$ а/дел.

Включают мешалку и устанавливают рабочий ток потенциометра. Поставив переключатель 10 в положение НЗ, при кратковременном нажатии сначала кнопки 7 (грубо), а затем кнопки 8 (точно) регулируют рабочий ток потенциометра с помощью сопротивлений 11, 12, 13, 14 до тех пор, пока гальванометр не покажет отсутствия тока. Затем переключатель 10 ставят в положение X и компенсируют начальную разность потенциалов испытуемого элемента. Для этого вращают последовательно рукоятки 0,1, 0,01, 0,001

¹ Отработанный хлороформ вновь употребляют для определения брома. Для этого его взбалтывают в делительной воронке с дистиллированной водой, содержащей несколько капель 5% раствора Na_2SO_3 , и промывают дистиллированной водой.

² В качестве электрода может быть использована спираль из серебряной проволоки или посеребренный платиновый сетчатый электрод. Платиновый сетчатый электрод серебрят в 10% растворе AgNO_3 при токе 0,1 а в течение 10 мин., после чего хорошо промывают дистиллированной водой.

и т. д. до тех пор, пока при нажатии кнопки 7, а затем и 8 гальванометр не покажет отсутствия тока в цепи. Искомую э. д. с. находят путем умножения числа, полученного в круглом окошечке (против рукоятки), на число, обозначенное возле окошечка, и последующего сложения результатов.

Затем к испытуемому раствору прибавляют небольшими порциями титрованный раствор нитрата серебра и изменяют разность потенциалов. В начале титрования, когда концентрация бром-иона еще значительна, — изменение потенциала невелико, но по мере приближения к концу титрования темп изменения величины потенциала увеличивается; тогда прибавление раствора нитрата серебра производят осторожно, по 1 капле, выжидая некоторое время установления потенциала. Титрование ведут до тех пор, пока изменение потенциала (отнесенное к единице объема раствора нитрата серебра) после максимального значения не станет снова нерезким. Участку, отмеченному максимальным изменением потенциала (скачок потенциала), отвечает конец титрования брома.

Содержание бром-иона рассчитывают обычным способом по объему нитрата серебра, затраченного на титрование раствора.

6. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМ-ИОНА

Метод основан на окислении бромида в бромат с помощью гипохлорита и определении бромат-иона катодной поляризацией.

Избыток гипохлорита разлагается формиадом натрия. Одновременно с бромом может быть также определен и иод.

Ход анализа. В небольшой стакан отмеривают 15 мл испытуемой воды, прибавляют 3 мл раствора гипохлорита калия (стр. 71), 1,5 мл 2 н. раствора HCl и небольшими порциями мелкоизмельченный карбонат кальция с таким расчетом, чтобы небольшое количество его осталось в растворе сверх необходимого для нейтрализации соляной кислоты. Раствор кипятят 15 мин., после чего избыток гипохлорита калия разрушают добавлением 3 мл 10% раствора формиада натрия. Затем раствор кипятят еще 5 мин. Объем раствора после охлаждения доводят дистиллированной водой до 25 мл и полярографируют.

Потенциалы восстановления бромат-иона (равно как и иодат-иона) находятся в большой зависимости от состава фона. Вследствие этого для вычисления содержания брома (или иода) необходимо в каждом отдельном случае прибавить к испытуемому раствору стандартный раствор бромида калия, выполнить все описанные выше операции и вновь снять полярограмму. Разность высот волн этих двух растворов даст высоту волны стандартного раствора. По ней вычисляют цену деления и содержание брома в анализируемой пробе воды.

Если вода содержит более 50 мг Br в 1 л, ее для определения соответственно разбавляют.

XXXI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОД-ИОНА

Для определения иода в природных водах применяют колориметрические и объемный методы.

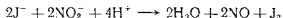
Один из колориметрических методов основан на выделении свободного иода нитритом натрия в кислой среде с последующим экстрагированием его бензином или хлороформом. Этот метод применим для вод, свободных от сероводорода или других восстановителей, с содержанием иода не менее 0,3 мг/л.

Другой колориметрический метод основан на окислении иод-иона до иодата с последующим восстановлением его иодидом калия и выделением свободного иода, который затем определяют с помощью крахмала [67]. Метод применим для вод с содержанием иода от 0,1 мг/л, при работе с 20 мл воды, и неприменим для вод с минерализацией более 10 г/л.

Объемный иодометрический метод является более универсальным, но и более длительным.

1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОД-ИОНА С ПРИМЕНЕНИЕМ НИТРИТА НАТРИЯ

При действии солей азотистой кислоты на подкисленные растворы иодистых солей происходит выделение свободного иода



Выделившийся иод экстрагируют петролевым эфиром, авиационным бензином или хлороформом, приобретающими вследствие этого фиолетовую окраску, которую сравнивают с окраской стандартного раствора.

Ход анализа. 100 мл прозрачной исследуемой воды помещают в мерный цилиндр с притертой пробкой емкостью 200 мл, прибавляют 1 мл H_2SO_4 (1:1), 5 капель 1% раствора NaNO_2 (большой избыток NaNO_2 вреден, так как азотистая кислота окисляет выделившийся иод в иодноватую кислоту) и 5 мл петролевого эфира. Смесь взбалтывают в течение 1—2 мин. Окрашенный иодом слой сравнивают с окраской стандартного раствора, для чего в другой мерный цилиндр с притертой пробкой такой же емкости помещают 3—5 мл стандартного раствора иодида калия,¹ доводят объем до 100 мл дистиллированной водой и прибавляют столько же серной кислоты (1:1), петролевого эфира и нитрита натрия (1%), сколько в цилиндре с исследуемой водой. Смесь взбалтывают 1—2 мин. Если окраска исследуемого и стандартного растворов получится различной, — в тот из них, который более окрашен, прибавляют петролевым эфир, пока окраска в обоих цилиндрах не сравняется.

¹ 0,1308 г KI растворяют в 1 л воды. 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг I_2 .

Содержание иод-иона X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{V_{0,1} \cdot V_1 \cdot 1000}{V_2 V_3} \text{ мг/л}$$

где V — объем стандартного раствора, взятый на определение, мл;

0,1 — содержание иод-иона в 1 мл стандартного раствора, мг;

V_1 — объем окрашенного слоя петролейного эфира в исследуемом растворе, мл;

V_2 — объем окрашенного слоя петролейного эфира в стандартном растворе, мл;

V_3 — объем исследуемой воды, мл.

Определение иода может быть также выполнено со шкалой стандартных растворов.

В отдельную пробирку отмеривают 25 мл исследуемой воды, 5 капель H_2SO_4 (1:1), 2 капли 0,5% раствора NaNO_2 и 1 мл петролейного эфира.

Исследуемый и стандартные растворы взбалтывают 1 мин. и сравнивают в них окраски слоев петролейного эфира. Затем в испытуемый раствор прибавляют еще 0,5% раствор NaNO_2 по каплям до тех пор, пока интенсивность окраски слоя эфира не достигнет максимума.

Приготовление шкалы стандартных растворов

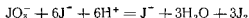
В 6 одинаковых пробирок емкостью 30—40 мл и диаметром 15 мм отмеривают 0,25, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 мл стандартного раствора иодида калия, содержащего 0,1 мг I^- в 1 мл. В каждую пробирку прибавляют дистиллированной воды до 25 мл, 5 капель H_2SO_4 (1:1), 2 капли 0,5% раствора NaNO_2 и 1 мл петролейного эфира.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОД-ИОНА С ОКИСЛЕНИЕМ ДО ИОДАТА

При действии бромной воды на раствор, содержащий иод, образуется иодат



Иодат-ион восстанавливается иодидом калия с выделением свободного иода



Для колориметрирования иода по этому методу используется чувствительная иодокрахмальная реакция. Определению мешает железо при содержании более 3 мг/л. В этом случае его отделяют аммиаком.

Ход анализа. В стакан емкостью 100 мл отмеривают 20 мл исследуемой воды, прибавляют 2 капли 0,01% раствора метилового оранжевого и по каплям 0,1 н. раствор H_2SO_4 до окраски жидкости в розовый цвет. Затем прибавляют еще 2 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 .

и 20—25 мл бромной воды.¹ Раствор в стакане выпаривают на водяной или песчаной бане до удаления брома. Оставшиеся в растворе следы брома связывают 10 каплями 1% спиртового раствора салициловой кислоты. После охлаждения до комнатной температуры раствор переносят в пробирку емкостью 30—35 мл с меткой на 20 мл и прибавляют дистиллированную воду, лишенную нитрита, до метки.² Затем в пробирку вносят 0,5 мл 0,5% раствора крахмала и 1 мл 0,4% водного раствора КJ. Через 10—15 мин. образовавшуюся окраску сравнивают со шкалой стандартных растворов, приготовленной в тех же условиях одновременно с исследуемой пробой.

Шкала стандартных растворов готовится из растворов иодида калия,³ содержащих 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,7 и 1 мг/л иода. Образующаяся синяя окраска довольно быстро изменяется при стоянии. Поэтому 0,4% раствор КJ прибавляют лишь в последнюю очередь, одновременно и без промедления во все эталоны и испытуемые пробы.

Если окраска исследуемого раствора окажется интенсивней эталона 0,7 мг/л, определение повторяют из предварительно разбавленной пробы воды.

3. ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОД-ИОНА

Иодометрическое определение иод-иона основано на том же принципе, на котором основано иодометрическое определение бром-иона (стр. 992). Отличие состоит в том, что реакция между иодатом и иодидом протекает значительно быстрее, чем между броматом и иодидом, и возможна в менее кислой среде.

Ход анализа. Включая восстановление формиатом натрия, определение выполняют так, как изложено на стр. 992—993. Затем к раствору прибавляют 1 г КJ и 0,2 н. раствор H_2SO_4 из следующего расчета: если в испытуемую пробу было введено 5 мл 1,5 н. раствора $KOCl$ (с избыточной щелочью), то прибавляют 22—23 мл 0,2 н. раствора H_2SO_4 , а если нормальность гипохлорита была равна 2, — прибавляют 29—30 мл 0,2 н. раствора H_2SO_4 . Выделившийся иод титруют 0,01 н. раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии 5 капель 1% раствора крахмала до обесцвечивания. Затем прибавляют к раствору 10 мл 6 н. раствора H_2SO_4 и определяют бром-ион, как описано на стр. 992.

¹ 2—3 мл Hg взбалтывают со 100 мл воды.

² В колбе с обратным холодильником кипятят в течение часа 1 л воды с 5 мл H_2SO_4 (1:3) и 50 мл бромной воды, после чего прибавляют 5 мл 1% спиртового раствора салициловой кислоты и охлаждают.

³ Иодид калия не должен содержать свободного иода. Очистка продажного препарата от следов иода достигается многократной экстракцией этиловым спиртом.

Содержание иод-иона X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{VT_1 1000}{V_1} \text{ мг/л}$$

где T_1 — количество иод-иона, соответствующее 1 мл применявшегося раствора

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мг;

V — объем раствора тиосульфата натрия, мл;

V_1 — объем исследуемой воды, мл.

Титр раствора T_1 тиосульфата натрия устанавливают по стандартному раствору иодата калия в тех же условиях, как и само определение.

Одновременно с определением иод-иона в испытуемой воде его определяют в холостой пробе со всеми реактивами, в тех же количествах и условиях, что и в анализируемой пробе, и вносят соответствующую поправку в результат определения.

Примечание. В водах с большим содержанием бром-иона (свыше 500 мг/л) определение иод-иона, особенно при малом его содержании, затруднено вследствие того, что бромат-ион начинает реагировать с иод-ионом даже в слабнокислой среде. Поэтому когда в пробе воды содержится более 15 мг Br^- , — необходимо установить поправку на определение путем проведения холостого опыта с равным количеством бром-иона.

XXXII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОР-ИОНА

Определение основано на том, что фтор-ион ослабляет красную окраску цирконализаринового лака вследствие образования прочного комплекса с цирконием— $[\text{ZrF}_6]^-$. Окраска самого ализарина желтая. При взаимодействии фтор-иона с цирконализариновым лаком окраска последнего изменяется с тем большим преобладанием желтой составляющей, чем выше содержание фтор-иона. Отделение фтора от сульфатов, мешающих определению, производят выделением фтора в виде H_2SiF_6 .

Ход анализа. 250—500 мл исследуемой воды подщелачивают 10—20 мг Na_2CO_3 и концентрируют до объема 50 мл, затем переносят раствор в круглодонную колбу 1 прибора (рис. 27) емкостью 250 мл, с горлом высотой 16 см и диаметром 4 см. В колбу добавляют несколько зернышек обработанного кварцевого песка и 20 мл конц. H_2SO_4 . Колба закрывается резиновой пробкой, имеющей три отверстия: для термометра 2

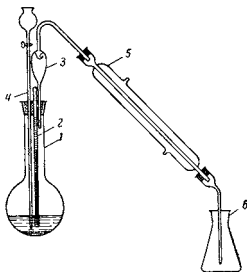


Рис. 27. Прибор для отгонки фтора

В колбу добавляют несколько зернышек обработанного кварцевого песка и 20 мл конц. H_2SO_4 . Колба закрывается резиновой пробкой, имеющей три отверстия: для термометра 2

(с делениями от 0 до 150°), для дефлегматора, или ловушки 3, и для стеклянной трубки, оттянутой в нижнем своем конце в капилляр, а на верхнем конце соединенной с помощью резиновой трубки с небольшой воронкой 4 (емкостью 20 мл), имеющей стеклянный край. Термометр и капилляр стеклянной трубки должны быть опущены почти до самого дна колбы. Ловушка соединена с холодильником 5 и с помощью форштосса — с приемником 6 (коническая колба емкостью 250 мл).

Колбу прибора устанавливают в колбонагреватель так, чтобы она была погружена в него на одну треть. Остальную поверхность колбы обкладывают предварительно мокрым асбестом и подсушивают. *Перед перегонкой содержимое колбы тщательно перемешивают.*

Перегонку ведут при температуре 130—140°, которая поддерживается в этих пределах периодическим введением дистиллированной воды из воронки. Дистиллят можно собирать в открытый сосуд.¹

Когда дистиллата получено 150—200 мл, его нейтрализуют. Если в исследуемом объеме воды содержится не более 2,5—3 г Cl^- , дистиллят нейтрализуют 3 н. раствором Na_2CO_3 в присутствии бумажки конго с избытком в 1—2 капли. Объем раствора соды, израсходованный на нейтрализацию, учитывают. Если содержание хлор-иона в исследуемом растворе больше 3 г, дистиллят нейтрализуют порошком сухой соды, прибавляя ее в небольшом избытке (10—20 мг). Количество соды, израсходованное на нейтрализацию, учитывают взвешиванием бюкса с содой до и после нейтрализации.

Удалив бумажку конго, дистиллят концентрируют до 90 мл, охлаждают, переносят в стакан емкостью 100 мл, прибавляют 2 мл 3 н. раствора HCl , 2 мл 3 н. раствора H_2SO_4 , 2 мл раствора цирконизаринового лака и доводят объем дистиллированной водой до 100 мл.

Окраску испытуемого раствора сравнивают на следующий день со шкалой стандартных растворов (приготовленной одновременно).

Приготовление шкалы стандартных растворов

Шкалу стандартных растворов готовят с содержанием фтор-иона от 0 до 0,1 % с интервалом в 0,02 мг.

В 6 стаканов емкостью 100 мл наливают по 50 мл свежеперегнанной дистиллированной воды. Начиная со второго стакана, в них вносят с интервалом в 2 мл 2—10 мл стандартного раствора фторида натрия, в 1 мл которого содержится 0,01 мг F^- . Затем во все стаканы прибавляют по 2 мл 3 н. раствора H_2SO_4 , 2 мл 3 н. раствора HCl , 2 мл раствора цирконизаринового лака и доводят объемы растворов дистиллированной водой до 100 мл.

Если в исследуемом дистилляте содержится больше 1 г NaCl (что устанавливается количеством соды, пошедшей на нейтрализацию дистиллата), готовят стандартные шкалы, содержащие хлорид натрия в количестве 1, 2,5, 5, 7,5 и 10 г, соответственно содержанию хлорида натрия в исследуемых дистиллатах.

¹ Если испытуемая вода содержит значительное количество органического вещества, к ней перед перегонкой прибавляют 10—15 мл 0,5 н. раствора KMnO_4 .

Реактивы¹

1. Стандартный раствор фторида натрия, содержащий 0,01 мг F в 1 мл. 2,211 г химически чистого NaF растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Такой раствор содержит в 1 мл 1 мг F⁻. Для получения стандартного раствора 1 мл этого раствора в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.

2. Раствор нитрата циркония. 0,87 г $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

3. Раствор ализаринсульфоната натрия. 0,17 г соли растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

4. Раствор цирконизализирующего лака. К 10 мл 0,17% раствора ализаринсульфоната натрия в мерной колбе смесью 100 мл при постоянном помешивании медленно прибавляют 10 мл 0,87% раствора $Zr(NO_3)_4$, доливают дистиллированной водой до 100 мл и оставляют стоять на ночь в темном месте. Полученным раствором можно пользоваться в течение 24 час.

5. 3 н. соляная кислота. 247 мл конц. HCl разбавляют водой до 1 л.

6. 3 н. серная кислота. 83,5 мл конц. H_2SO_4 разбавляют водой до 1 л.

7. Чистый кварцевый песок, освобожденный от фтора. Чистый кварцевый песок смачивают в платиновой чашке концентрированной серной кислотой и осторожно нагревают до исчезновения белых паров, после чего песок тщательно промывают дистиллированной водой.

XXXIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА

Качественное определение нитрат-иона выполняют, применяя реакцию с бруцином или, после восстановления до нитрита, реактив Грисса.

Количественное определение нитрат-иона выполняют колориметрическими и объемными методами. Колориметрический метод с фенолдисульфокислотой обладает большой чувствительностью и удовлетворительной точностью, но применим главным образом для вод, содержащих небольшое количество хлоридов. Метод позволяет определить нитрат-ион при его содержании 0,25—40 мг/л.

Объемный метод применим для определения содержания относительно значительных концентраций нитрат-иона — от 10 мг/л и более.

В экспедиционных условиях применяют полумикрометод, основанный на восстановлении нитрат-иона до иона аммония и колориметрическом определении последнего с реактивом Несслера. Метод позволяет определить нитрат-ион от 5 мг/л и более.

1. КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА С БРУЦИНОМ

В фарфоровые палетку или чашечку отмеривают 0,5 мл исследуемой воды, прибавляют на кончике стеклянной лопаточки бруцин (с бруцином следует обращаться весьма осторожно, так как он ядовит) и осторожным вращением палетки равномерно размешивают бруцин с водой. Затем прибавляют 1 мл конц. H_2SO_4 и снова

¹ Реактивы готовят на свежерегнанной дистиллированной воде, полученной повторной перегонкой 2 л воды, подщелоченной 20 мл 0,1 н. раствора NaOH.

осторожно вращают палетку; через 5 мин. (не более) определяют содержание нитрат-иона по характеру окраски: слабозеленая окраска соответствует примерному содержанию $1-2 \text{ мг NO}_3^-$ в 1 л воды, розовато-оранжевая — $2-10 \text{ мг/л}$, оранжевая — $10-20 \text{ мг/л}$, желтая — $20-40 \text{ мг/л}$.

2. КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА С РЕАКТИВОМ ГРИССА

Определение производят только в случае отрицательной реакции на нитрит-ион.

5 мл исследуемой воды наливают в пробирку, прибавляют половину стеклянной лопаточки гидросульфата калия и несколько кусочков цинка. Спустя 15 мин. вносят маленькую стеклянную лопаточку порошка реактива Грисса. Жидкость в пробирке взбалтывают.

Если через 5 мин. жидкость приобретает розовую окраску, это свидетельствует о наличии в воде нитрат-иона.

3. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА ФЕНОЛДИСУЛЬФОКИСЛОТой

Метод основан на взаимодействии фенолдисульфокислоты с нитратами с образованием нитропроизводных фенола. Последние со щелочами дают соединения, окрашенные в желтый цвет.

Определению препятствует хлор-ион, который должен быть предварительно удален.

Ход анализа. Отмеривают исследуемую воду с таким расчетом, чтобы во взятом объеме содержалось не более 0.4 мг NO_3^- . Затем нейтрализуют воду 0.1 н. раствором H_2SO_4 по метиловому оранжевому и прибавляют раствор сульфата серебра в количестве, немногим меньше того, которое требуется для осаждения хлор-иона. Осадок хлорида серебра отфильтровывают в том случае, когда содержание хлор-иона превышает 15 мг в определяемом объеме. Фильтрат выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Одновременно в другой фарфоровой чашке выпаривают 10 мл стандартного раствора KNO_3 .

К сухим остаткам в фарфоровых чашках прибавляют по 1 мл фенолдисульфокислоты и тщательно растворяют стеклянным пестиком до получения однородной массы. Через 10 мин. прибавляют в каждую чашку по 10 мл дистиллированной воды и нейтрализуют жидкость 10% раствором NH_4OH в присутствии лакмусовой бумаги. Если в исследуемой воде содержится нитрат-ион, раствор в момент нейтрализации приобретает желтую окраску, как и в стандартном растворе.

Окрашенные жидкости из чашек переливают в цилиндры Генера, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл и уравнивают окраски.

Содержание нитрат-иона X вычисляют по формуле

$$X = \frac{h_{\text{ст}} V_{0,01} \cdot 1000}{h_x V_1} \text{ мг/л}$$

где $h_{\text{ст}}$ — высота столба стандартного раствора, мм;

h_x — высота столба испытуемого раствора, мм;

V — объем стандартного раствора, взятый на определение, мл;

0,01 — содержание нитрат-иона в 1 мл стандартного раствора, мг;

V_1 — объем испытуемой воды, мл.

Примечание При содержании нитрит-иона в исследуемой воде более 2,5 мг/л его окисляют, для чего к воде прибавляют 0,5 мл 30% раствора H_2O_2 и кипятят 10 мин. В найденное содержание нитрат-иона вносят поправку.

Реактивы

1. **Фенолдисульфокислота.** 25 г химически чистого фенола растворяют в 150 мл конц. H_2SO_4 и нагревают 6 час на водяной бане в колбе с обратным холодильником. Хранят в банке темного стекла с притертой пробкой.

2. **Стандартный раствор нитрата калия** 0,1631 г химически чистого сухого KNO_3 растворяют в 1 л дистиллированной воды. 10 мл этого раствора разбавляют водой до 100 мл. Последний раствор является стандартным и содержит в 1 мл 0,01 мг NO_3^- ; его готовят в день выполнения определения.

3. **Сульфат серебра** 4,397 г Ag_2SO_4 , не содержащего нитратов, растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 мл этого раствора осаждает 1 мг Cl^- .

4. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА

Нитрат-ион восстанавливают до аммиака водородом, выделяющимся в щелочном растворе при действии на него сплавом Де-Варда (сплав 50 ч. Cu , 5 ч. Zn и 45 ч. Al).

Раствор после восстановления подвергают перегонке. Отгоняющийся аммиак поглощается 0,1 н. раствором HCl ; избыток последнего оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH .

Определение производят в приборе (рис. 28), состоящем из круглодонной колбы 1 вместимостью 1 л, соединенной с насадкой Кьельдаля 2, которая в свою очередь присоединена к холодильнику 3. Нижний конец холодильника соединен с конической колбой 4 вместимостью 250 мл.

Ход анализа. В коническую колбу приливают из бюретки 5—10 мл 0,1 н. раствора HCl , прибавляют 50 мл дистиллированной воды и соединяют колбу с нижним концом холодильника таким образом, чтобы последний был погружен в раствор.

В круглодонную колбу приливают 250 мл исследуемой воды, 50 мл 25% раствора NaOH , 5 мл спирта и 1 г порошка сплава

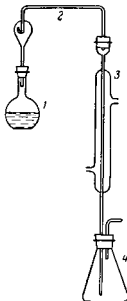


Рис. 28. Прибор для объемного определения NO_3^-

¹ Раствор едкого натра должен быть предварительно прокипячен в течение 30 мин. для удаления аммиака.

Деварда. Колбу быстро соединяют с прибором, после прекращения бурной реакции (через 10—15 мин.) пускают в ход холодильник и нагревают колбу на слабом огне 20—30 мин., после чего усиливают нагревание и продолжают его до тех пор, пока в приемник не отгонится 30—40 мл дестиллата. Затем коническую колбу отключают от прибора, ополаскивают (сливая в колбу) из промывалки дистиллированной водой сперва внутреннюю поверхность холодильника, затем его конец, прибавляют 3 капли 0,1 % метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором NaOH до перехода розовой окраски в желтую.

Содержание нитрат-иона X и X_1 вычисляют по формулам

$$X = \frac{(VN - V_1N_1) 62 \cdot 1000}{V_2} \text{ мг/л} \quad X_1 = \frac{(VN - V_1N_1) 1000}{V_2} \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем прибавленного раствора соляной кислоты нормальности N , мл;
 V_1 — объем раствора едкого натра нормальности N_1 , израсходованный на титрование избытка раствора соляной кислоты, мл;
 V_2 — объем исследуемой воды, мл;
 62 — количество нитрат-иона, отвечающее 1 мл 1 н. раствора HCl, мг.

5. ПОЛУМИКРОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА

Определение основано на восстановлении нитрат-иона до иона аммония и колориметрическом определении последнего реактивом Несслера [46].

Определение складывается из двух операций. Первая состоит в выделении аммиака, содержащегося в испытуемой воде и применяемых реактивах; вторая — в восстановлении нитрат-иона и колориметрическом определении образующегося иона аммония. Такой ход анализа позволяет избежать погрешности, связанной с внесением поправки в результаты анализа на содержание в воде иона аммония.

Ход анализа. В колбу 1 прибора (рис. 29) отмеривают 5 мл исследуемой воды, 1 мл 25 % раствора NaOH и 2,5 мл дистиллированной воды. В пробирку-приемник 2 наливают 4 мл дистиллированной воды и 0,5 мл 0,1 н. раствора HCl. Пробирку-приемник помещают в стакан с водой 3, являющийся холодильником. Прибор соединяют с приемником, опуская его нижний конец 4 до дна пробирки. Раствор в колбе кипятят 2—3 мин.

При нагревании следят за тем, чтобы жидкость из приемника не перебросилась в колбу. Отключают приемник от прибора, присоединяют к нему другую пробирку с таким же количеством дистиллированной воды и 0,1 н. раствора HCl и снова кипятят раствор 1,5—2 мин. К дестиллату во второй пробирке прибавляют 3 капли реактива Несслера, если при этом не образуется желтой окраски, что будет свидетельствовать об отсутствии иона аммония, то после охлаждения раствора приступают ко второй операции — восстановлению нитрат-иона.

Для этого в чистую пробирку-приемник наливают 4 мл дистиллированной воды, 0,5 мл 0,1 н. раствора HCl и соединяют ее с прибором. Затем вставляют в горло перегонной колбы воронку с длинным носиком и всыпают через нее 0,1—0,05 г сплава Декарда. Закрывают колбу пробкой и слабо нагревают на спиртовке до прекращения бурной реакции (на что обычно требуется 3—5 мин.), после чего раствор кипятят 4—5 мин. Дистиллата при этом должно быть получено примерно 1,5—2 мл.

Отключают приемник от прибора и присоединяют к нему новую пробирку с таким же количеством дистиллированной воды и 0,1 н. раствора HCl и снова кипятят раствор в колбе 2—3 мин. К каждому отгону в отдельности прибавляют по 3 капли реактива Несслера и сравнивают образовавшуюся окраску в цилиндрах Генера со стандартным раствором хлорида аммония.

В полевых условиях окраску испытуемого раствора сравнивают в компараторе со стандартной окрашенной шкалой на пленке. Во вторую пробирку компаратора вносят 4 мл дистиллированной воды, 0,5 мл 0,1 н. раствора HCl и 3 капли реактива Несслера.

Если окраски растворов будут находиться в пределах стандартной шкалы (содержание NH_4^+ менее 4,5 мг/л), то вычисляют содержание нитрат-иона X по формуле

$$X = [(a + a_1) - b] 3,44 \text{ мг/л}$$

где a и a_1 — содержание иона аммония в пробирках с отогнанной жидкостью, мг/л;

b — содержание иона аммония в холостой пробе, мг/л;

3,44 — переводный множитель с иона аммония на нитрат-ион.

Если в пробирке с отогнанной жидкостью содержание иона аммония больше чем 4,5 мг/л, разбавляют раствор дистиллированной водой или повторяют определение с предварительно разбавленной пробой воды.

Разбавление ведут в мерном цилиндре емкостью 100 мл, в который переносят растворы из пробирок; последние ополаскивают несколько раз водой, присоединяют эту воду к раствору в цилиндре и доливают воду до метки 25 мл, т. е. разбавляют раствор в 5 раз. Перемешивают раствор, отбирают из него 5 мл в пробирку,

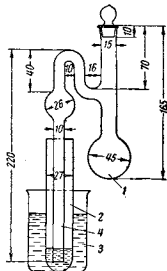


Рис. 29. Прибор для полумикроколориметрического определения NO_3^-

прибавляют 3 капли реактива Несслера и сравнивают окраску со стандартной окрашенной шкалой на пленке.

Если при сравнении окраска раствора вновь окажется ярче крайнего эталона, раствор разбавляют еще в 4 раза. Для этого 5 мл раствора из пробирки присоединяют к оставшимся 20 мл в цилиндре, добавляют воды до 100 мл, перемешивают раствор, отбирают из него 5 мл, прибавляют 3 капли реактива Несслера и снова сравнивают окраску со стандартной шкалой.

Если и такого разбавления оказалось недостаточно, определение нитрат-иона повторяют, отбирая в колбу прибора 5 мл разбавленной в 100 раз испытуемой воды. Разбавление производят в мерной колбе емкостью 100 мл, куда при помощи точно градуированной пипетки вносят 1 мл испытуемой воды и доливают до черты дистиллированную воду, не содержащую иона аммония.

В тех случаях, когда производилось разбавление, применяют следующую формулу для вычисления содержания нитрат-иона X

$$X = \left[(a + a_1) - \frac{b}{A} \right] A 3,44 \text{ мг/л}$$

где A — число, показывающее, во сколько раз вода была разбавлена (остальные обозначения те же, что и в ранее приведенной формуле)

Для вычисления содержания нитрат-иона в мг-экв/л найденное содержание в мг/л умножают на коэффициент 0,016

Примечания 1 Для получения удовлетворительных результатов определения необходимо, чтобы все реактивы не содержали ионов нитрата и аммония. Воздух помещения, в котором производится определение, должен быть свободен от аммиака

2 Для очистки 25% раствора NaOH от ионов аммония и нитрата к 0,5 л его в стакане прибавляют 0,1 г сплава Дебарда и слабо нагревают до прекращения бурной реакции, затем кипятят в течение часа. Раствор после охлаждения отделяют от сплава Дебарда, сливая в склянку с притертой пробкой, предварительно тщательно промытую дистиллированной водой, не содержащей аммиака

3 Дистиллированную воду, применяющуюся для разбавления испытуемой воды, проверяют на содержание иона аммония. Если дистиллированная вода его содержит то к 1 л ее прибавляют 1–2 мл 25% раствора NaOH не содержащего иона аммония, и кипятят в течение часа. Воду сохраняют в хорошо закупоренной склянке

4 Соляную кислоту, применяющуюся для определения, готовят из дистиллированной воды, не содержащей иона аммония

5 Сплав Дебарда всыпают в колбу через воронку с трубкой, доходящей до середины колбы. При отсутствии такой воронки к обыкновенной воронке присоединяют стеклянную трубку с помощью резиновой трубки

6 Необходимо определить ион аммония в хлористой пробе, со всеми применяющимися реактивами. Это определение, так же как и определение в испытуемой воде, складывается из двух операций, описанных выше. Вначале отгонку иона аммония ведут без сплава Дебарда и в расчет не принимают. Найденное во второй операции количество NH_4^+ при отгонке со сплавом Дебарда вычитают из количества NH_4^+ , найденного в испытуемой воде.

XXXIV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТ-ИОНА

Нитрит-ион определяют колориметрическим методом с реактивом Грисса. При действии нитритов на этот реактив, состоящий из равных объемов уксуснокислых растворов α -нафтиламина и сульфаниловой кислоты, образуется азокраска красного цвета.

Для экспрессного и полевого определений применяют сухой реактив Грисса и стандартную окрашенную шкалу на пленке. Колориметрическое определение нитрит-иона возможно при его содержании 0,005—0,5 мг/л. При больших содержаниях нитрит-иона воду разбавляют.

1. ПОЛЕВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТ-ИОНА
С СУХИМ РЕАКТИВОМ ГРИССА

Ход анализа. Исследуемую воду наливают в пробирку до метки 5 мл и прибавляют таблетку реактива Грисса, а в случае отсутствия таблеток — маленькую стеклянную лопаточку порошка реактива Грисса. Раствор взбалтывают до растворения реактива. Через 15 мин. помещают пробирку в гнездо компаратора, в другое гнездо ставят пробирку с испытуемой водой без реактива и сравнивают окраску раствора со стандартной окрашенной шкалой на пленке, рассматривая окраску раствора в пробирке сверху. Если окраска жидкости окажется интенсивнее самого яркого эталона, раствор колориметрируют, рассматривая пробирку сбоку. В этом случае полученный результат втираивают. Если и при рассмотрении сбоку окраска окажется ярче крайнего эталона, воду разбавляют и определение повторяют.

Примерное содержание нитрит-иона может быть определено с помощью табл. 36.

ТАБЛИЦА 36

Окраска растворов реактивом Грисса
и содержание нитрит-иона

Цвет раствора при рассматривании сверху	Содержание NO_2^- , мг/л
Весьма слабо-розовый	0,005
Слабо-розовый . . .	0,01
Светло-розовый . . .	0,05
Розовый	0,1
Сильно-розовый . . .	0,2
Красный	0,5
Ярко-красный	1,0

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТ-ИОНА С РАСТВОРОМ РЕАКТИВА ГРИССА

Ход анализа. 50 мл исследуемой прозрачной воды отмеривают в цилиндр Генера, прибавляют 4 мл раствора α -нафтиламина, 4 мл раствора сульфаниловой кислоты и доводят раствор дистиллированной водой до 100 мл. Одновременно в другой цилиндр Генера прибавляют 5 мл стандартного раствора нитрита, 4 мл раствора

α -нафтиламина, 4 мл раствора сульфаниловой кислоты и доводят дистиллированной водой до объема 100 мл.

Растворы в цилиндрах перемешивают и оставляют на 20 мин., после чего уравнивают полученные окраски.

Содержание нитрит-иона X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{h_{\text{ст}} V_{0.01} \cdot 1000}{h_{\text{в}} V_1} \text{ мг/л}$$

$h_{\text{ст}}$ — высота столба стандартного раствора, мм;

$h_{\text{в}}$ — высота столба испытуемого раствора, мм;

V — объем стандартного раствора, взятый для определения, мл;

0,01 — количество нитрит-иона в 1 мл стандартного раствора, мг;

V_1 — объем испытуемой воды, мл.

Реактивы

1. *Раствор сульфаниловой кислоты.* 0,5 г х. ч. сульфаниловой кислоты растворяют в 150 мл 12% раствора CH_3COOH .

2. *Раствор α -нафтиламина.* 0,25 г α -нафтиламина кипятят 5 мин. с 20 мл дистиллированной воды (под тягой) и отфильтровывают через фильтр, хорошо промытый горячей дистиллированной водой, в колбу, содержащую 150 мл 12% раствора CH_3COOH .

3. *Стандартный раствор нитрита.* 0,150 г х. ч. NaNO_2 растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг NO_2^- . 10 мл раствора переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют дистиллированной водой до метки. 1 мл последнего раствора содержит 0,001 мг NO_2^- , он является стандартным. Приготавливают его в день выполнения анализа.

4. *Сухой реактив Грисса.* Тщательно смешивают растертые в ступке до порошкообразного состояния 80 г щавелевой или лимонной кислоты, 10 г сульфаниловой кислоты и 1 г α -нафтиламина.

XXXV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ

Определение выполняется для характеристики общего содержания органических веществ в природных водах.

Степень окисления органических веществ обычными химическими окислителями весьма различна, и величина окисляемости не вполне пропорциональна общему содержанию органических веществ.

Наиболее распространенным методом определения окисляемости воды является перманганатный метод, основанный на окислении органических веществ перманганатом калия при нагревании. Эта так называемая «перманганатная» окисляемость составляет 40—50% от истинной окисляемости органических веществ, т. е. окисляемости до углекислого газа. Однако и этот условный метод можно применять при анализе вод, содержащих легко окисляемые вещества, для получения сравнительных данных.

Наиболее точно общее содержание органических веществ в воде определяется иодатным методом [30], так как в этих условиях все органические вещества окисляются до углекислого газа.

Так как в природных водах наряду с органическими веществами могут содержаться и неорганические восстановители, то для сужде-

ния о содержании органических веществ следует из количества перманганата калия, израсходованного на окисление органических и неорганических веществ, вычесть количество его, расходуемое на окисление неорганических восстановителей, содержание которых было определено в общем ходе анализа. Однако большинство неорганических восстановителей окисляется перманганатом калия на холоду и поэтому может быть оттитровано перед определением окисляемости воды.

1. ПЕРМАНГАНАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ

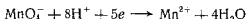
В зависимости от содержания в воде хлор-иона определение производят в кислой или щелочной среде: при содержании хлор-иона до 300 мг/л — в кислой среде, при 300—1000 мг/л — в щелочной среде, а при содержании более 1000 мг/л — в щелочной среде с иодометрическим окончанием определения [63].

Последний метод исключает мешающее действие хлоридов.

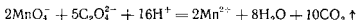
Для получения достоверных и сравнимых между собою результатов необходимо строго придерживаться условий определения.

Определение в кислой среде

Реакция окисления перманганатом калия в кислой среде происходит по схеме



Не вошедший в реакцию перманганат калия восстанавливают щавелевой кислотой



Избыток щавелевой кислоты оттитровывают раствором перманганата калия.

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250 мл опускают несколько стеклянных капилляров, отмеривают пипеткой 100 мл исследуемой воды, прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 3) и быстро титруют на холоду 0,01 н. раствором KMnO_4 до появления слабозеленой окраски. При этом окисляются лишь легко окисляющиеся минеральные вещества (Fe^{2+} , NO_2^- и т. д.).

Далее к раствору прибавляют из бюретки 10 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 , закрывают колбу часовым стеклом и кипятят раствор ровно 10 мин., считая с момента начала кипения. Затем снимают колбу с нагревательного прибора, вносят в нее 10 мл 0,01 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и сразу титруют обесцветившийся горячий раствор 0,01 н. раствором KMnO_4 , прибавляя последний по каплям до слабозеленой окраски.

Результаты определения выражают в миллиграммах кислорода, израсходованного на окисление органических веществ, или в миллиграммах израсходованного перманганата калия.

Величину окисляемости рассчитывают по формуле

$$X = \frac{[V - (V_1 + V_2)] N \cdot 1000}{V_3}$$

где X — число миллиграммов кислорода, израсходованного на окисление органических веществ, содержащихся в 1 л исследуемой воды;

V — объем перманганата калия, прибавленный к пробе воды, мл;

V_1 — объем перманганата калия, расходуемый на окисление органических веществ в дистиллированной воде, введенной в пробу исследуемой воды для разбавления, мл;

V_2 — объем перманганата калия, расходуемый на окисление 10 мл 0,01 н. раствора $H_2C_2O_4$, мл;

V_3 — объем исследуемой воды, мл;

N — нормальность раствора перманганата калия;

8 — количество кислорода, отвечающее 1 мл 1 н. раствора $KMnO_4$, мг.

Примечания 1. При прозрачности воды, определенный по стандартному шрифту в 15 см и менее, дополнительно устанавливают окисляемость воды, профильтрованной через плотный бумажный фильтр.

2. Если при титровании жидкости после введения в исследуемую воду раствора щавелевой кислоты расход 0,01 н. раствора $KMnO_4$ будет более 5 мл, определение следует повторить, предварительно разбавив исследуемую воду дистиллированной водой.

При разбавлении воды необходимые для определения окисляемости растворы вносят в коническую колбу в следующем порядке: 1) дистиллированная вода; 2) раствор H_2SO_4 (1:3); 3) 0,01 н. раствор $KMnO_4$; 4) исследуемая вода.

Так как дистиллированная вода может содержать некоторое количество окисляющихся веществ необходимо предварительно определить объем 0,01 н. раствора $KMnO_4$, идущий на их окисление.

Расход 0,01 н. раствора $KMnO_4$, идущего на окисление органических веществ, содержащихся в дистиллированной воде, определяют так, как описано выше.

3. Серную кислоту (1:3), применяющуюся для определения, окисляют на холоду раствором перманганата калия до слабо-розовой окраски.

4. Нормальность раствора перманганата калия устанавливают непосредственно после определения окисляемости.

К 100 мл дистиллированной воды прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1:3), 1 мл 0,01 н. раствора $H_2C_2O_4$, нагревают до кипения и титруют 0,01 н. раствором $KMnO_4$ до появления очень слабой розовой окраски. Затем добавляют еще 10 мл 0,01 н. раствора $H_2C_2O_4$ и вновь титруют 0,01 н. раствором $KMnO_4$ до появления бледно-розовой окраски.

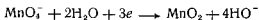
Нормальность раствора перманганата калия вычисляют по формуле

$$N = \frac{10N_1}{V}$$

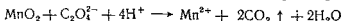
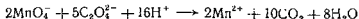
где V — объем раствора $KMnO_4$, израсходованный на титрование 10 мл раствора $H_2C_2O_4$ нормальности N_1 .

Определение в щелочной среде

В щелочной среде перманганат калия взаимодействует с восстановителями по схеме



Избыток перманганата калия и выделившуюся двуокись марганца восстанавливают щавелевой кислотой в кислой среде



Избыток щавелевой кислоты в свою очередь оттитровывают перманганатом калия.

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250 мл опускают несколько стеклянных капилляров, отмеривают пипеткой 100 мл воды, прибавляют 0,5 мл конц. раствора NaOH или KOH и 10 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 . Колбу закрывают часовым стеклом и кипятят раствор ровно 10 мин., считая с момента начала кипения, после чего охлаждают до 50—60° и прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 3) и точно 10 мл 0,01 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Раствор после обесцвечивания титруют 0,01 н. раствором KMnO_4 до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 5 мин.

Величина окисляемости рассчитывается так же, как и при определении в кислой среде.

Примечание Едкий натр не должен содержать нитритов и органических веществ. Для очистки его прокалывают в серебряной чашке. Контроль чистоты препарата производят определением окисляемости в дистиллированной воде, перегнанной с перманганатом калия. Если окисляемость дистиллированной воды в кислой среде не превышает 0,2 мг O_2 в 1 л, а в щелочной 0,3 мг O_2 в 1 л, то щелочь можно считать пригодной для определения. В расчет определении окисляемости природной воды вносят соответствующую поправку.

Определение в щелочной среде с иодометрическим окончанием

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250—300 мл помещают несколько стеклянных капилляров, 100 мл исследуемой воды, 0,5 мл 33% раствора NaOH и 10 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 . Колбу присоединяют к обратному холодильнику и ставят на сетку нагревательного прибора. Кипятят точно 10 мин., считая с момента начала кипения; окраска жидкости должна быть фиолетово-красной или сине-фиолетовой. Для охлаждения колбу помещают на 30 мин. в воду (последнюю дважды сменяют). По истечении указанного времени прибавляют в раствор 0,5 г KJ, по стенке вливают 5 мл H_2SO_4 (1 : 3), перемешивают раствор и титруют выделившийся иод 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии 1 мл 0,5% раствора крахмала, прибавляемого в конце титрования.

Нормальность тиосульфата натрия устанавливают по 0,02 н. раствору KIO_3 , для чего в коническую колбу всыпают 0,5 г KJ, растворяют в 10 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 мл раствора HCl (1 : 5), 10 мл 0,02 н. раствора KIO_3 и 200 мл дистиллированной воды. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия.

Для вычисления окисляемости отдельно устанавливают объем раствора тиосульфата натрия (в мл), расходуемый на титрова-

ние иода, выделившегося от прибавления 10 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 . Для этого в колбу вносят 0,5 г KI , 100 мл дистиллированной воды, 2 мл H_2SO_4 (1:3), 10 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 и титруют выделившийся иод тиосульфатом натрия.

Величину окисляемости рассчитывают по формуле

$$X = (V - V_1) N \cdot 8 \cdot 10$$

где X — количество кислорода, необходимое для окисления органических веществ в 1 л исследуемой воды, мг;

V — объем раствора тиосульфата натрия нормальности N , израсходованного на титрование иода, выделившегося от прибавления 10 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 к 100 мл дистиллированной воды, мл;

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия нормальности N , израсходованный на титрование иода, выделившегося в 100 мл исследуемой воды, мл.

2. ИОДАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ

Иодат калия в сернокислом растворе при определенной концентрации серной кислоты количественно окисляет органические вещества. При этом углерод органических соединений переходит в углекислый газ, азот превращается в сульфат аммония, сера — в серную кислоту, фосфор — в фосфорную кислоту.

Количество израсходованного на окисление иодата калия показывает общую окисляемость воды.

Ниже приводится определение окисляемости воды по Ю. Ю. Лурье и А. И. Рыбниковой [30].

Ход анализа. В круглодонную колбу емкостью 300 мл с длинным горлышком наливают от 1 до 10 мл 5% или 10% раствора KIO_3 в зависимости от предполагаемой величины окисляемости воды. Прилив 25 мл конц. H_2SO_4 , хорошо перемешивают осторожным покачиванием колбы ее содержимое. Затем вносят пипеткой 10 мл исследуемой воды и все опять осторожно перемешивают. Присоединив колбу к обратному холодильнику, постепенно нагревают ее на песчаной бане, пока не начнется выделение фиолетовых паров иода. После этого нагревание продолжают, не повышая сильно температуры, в течение 1—2 час., пока не прекратится выделение паров иода и содержимое колбы не станет прозрачным. Затем колбу отключают от холодильника и осторожно вливают в нее 75 мл дистиллированной воды. Раствор при этом должен стать желтым от растворенного иода. Для удаления последнего раствор кипятят без холодильника до исчезновения желтой окраски и запаха иода. После этого колбу охлаждают, содержимое ее количественно переносят в мерную колбу емкостью 200—500 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают.¹

¹ Если окисляемость исследуемой воды ниже 70 мг (в расчете на кислород), то разбавления не производят.

В коническую колбу, снабженную притертой пробкой, вносят 1 г кристаллического KJ, прибавляют 50 мл дистиллированной воды и аликвотную часть анализируемого раствора из мерной колбы. Закрыв колбу притертой пробкой, перемешивают и оставляют стоять на 10—15 мин. в темном месте. Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

Таким же образом производят контрольное определение, заменив исследуемую воду равным объемом дистиллированной воды.

Окисляемость X и X_1 выражается в миллиграммах иодата калия или в миллиграммах кислорода, требуемого для полного окисления всех восстановителей в исследуемой воде, и рассчитывается по следующим формулам:

$$X = \frac{(b - a) N 35,67 V_1 1000}{V V_2} \quad \text{мг KJO}_3 \text{ на 1 л}$$

$$X_1 = \frac{(b - a) N 6,667 V_1 1000}{V V_2} \quad \text{мг O}_2 \text{ на 1 л}$$

где b — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;
 a — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование исследуемой воды, мл;
 N — нормальность применявшегося раствора тиосульфата натрия; 35,67 и 6,667 — количества иодата калия и кислорода, эквивалентные 1 мл 1 н. раствора тиосульфата натрия, мг;
 V — объем исследуемой воды, взятый для анализа, мл;
 V_1 — емкость мерной колбы, в которой производилось разбавление, мл;
 V_2 — объем аликвотной части, взятый для титрования, мл.

Примечания 1 Процесс окисления органических соединений начинается при 170° поэтому температура бани должна быть не ниже 180—200°, но не выше 275° во избежание разложения иодата калия.

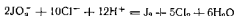
2 Содержание серной кислоты в общей смеси должно быть 65—80 вес %, **3** Наименьшая окисляемость, которую можно определить иодатным методом без предварительного концентрирования анализируемой жидкости, — 5 мг O₂ на 1 л. При окисляемости 5—20 мг O₂ на 1 л следует брать 12—15 мг KJO₃ (0,2—0,3 мл 5% раствора) и титровать 0,01 н. раствором Na₂S₂O₃.

4 При окисляемости 20—150 мг O₂ на 1 л надо брать на окисление 50—100 мг KJO₃ (1—2 мл 5% раствора) и титровать 0,05 н. раствором Na₂S₂O₃.

5 При окисляемости выше 150 мг O₂ на 1 л прибавляют, в зависимости от содержания органических веществ, от 1 до 10 мл 10% раствора KJO₃ и титруют 0,1 н. раствором Na₂S₂O₃. Ошибка определения в этих случаях ±1,5—4%.

6 Для анализа вод, имеющих окисляемость меньше 5 мг O₂ на 1 л, большие объемы воды предварительно упаривают. При этом теряются все летучие органические вещества.

7 При определении окисляемости иодатным методом мешают хлориды, они реагируют с иодатом калия по уравнению



1 мг Cl⁻ соответствует 1,207 мг KJO₃ или 0,255 мг O₂.

Хлориды определяют в отдельной пробе анализируемой воды; найденное количество хлоридов в мг/л умножают на приведенные коэффициенты и вычитают из результата определения окисляемости.

Реактивы

1 *Иодат калия* — 10% раствор В мерную колбу вносят 10 г KIO_3 , 30 мл дистиллированной воды и 20 мл конц. H_2SO_4 . По растворении объем доводят до 100 мл водой.

2 *Иодат калия* — 0,1 н. раствор. 3,567 г х. ч. KIO_3 растворяют в воде, переносят раствор в мерную колбу емкостью 1 л, разбавляют до метки и хорошо перемешивают.

3 *Тиосульфат натрия* — 0,1 н. раствор. 25 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л. Титр этого раствора устанавливают по раствору иодата калия. В коническую колбу вместимостью 250 мл наливают 10 мл разбавленной H_2SO_4 (5 мл конц. H_2SO_4 смешивают с 95 мл дистиллированной воды) и прибавляют 1 г кристаллического KI. Затемвливают точно отмеренные 20 мл 0,1 н. раствора KIO_3 , покрывают колбу часовым стеклом, дают постоять в темном месте 5 мин., разбавляют до 100 мл дистиллированной водой и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия сначала до светложелтой окраски, потом добавляя 1—2 мл раствора крахмала и продолжают титрование до полного исчезновения синей окраски.

XXXVI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

Нафтеновые кислоты являются существенным гидрохимическим поисковым признаком месторождений нефти.

Нафтеновые кислоты могут быть определены весовым, объемным и турбидиметрическим методами.

Для определения относительно больших количеств нафтеновых кислот применяют весовой или объемный метод. Весовой метод основан на извлечении из воды нафтеновых кислот петролейным эфиром, отделении их от неомыляемых нефтяных продуктов и взвешивании после отгонки эфира. Объемный метод заключается в нейтрализации нафтеновых кислот титрованной щелочью и определении избытка последней 0,1 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина. Этот метод применим для вод, содержащих большое количество нафтеновых кислот (не менее 10—20 мг/л).

Для определения малых количеств нафтеновых кислот разработан турбидиметрический метод, позволяющий определить $2 \cdot 10^{-4}$ г нафтеновых кислот в исследуемом объеме воды [38, 52].

1. ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

500—1000 мл прозрачной испытуемой воды наливают в делительную воронку, прибавляют несколько капель 0,1% раствора метилового оранжевого, серной кислоты (1:10) до красной окраски раствора и экстрагируют выделившиеся нафтеновые кислоты 25 мл петролейного эфира. После отстаивания отделяют эфирный слой и переносят его в перегонную колбу. Экстракцию повторяют еще два раза, беря каждый раз по 25 мл петролейного эфира. Эфир из соединенных вытяжек отгоняют при 50—60°.

После отгонки эфира в колбу прибавляют 50 мл 1% спиртового раствора KOH , присоединяют колбу к обратному холодильнику и кипятят 15 мин. Охладив раствор, переносят его в маленькую дели-

тельную воронку и извлекают неомыляемые нефтепродукты тремя порциями петролейного эфира, по 10—25 мл каждая. Эфирные вытяжки соединяют, промывают двумя порциями спирта по 10 мл, присоединяя промывные растворы к основному спиртовому раствору. Спиртовой раствор помешают в фарфоровую чашку, добавляют к нему 20—25 мл дистиллированной воды и отгоняют спирт на водяной бане. Водный раствор калиевых солей нафтеновых кислот переносят в маленькую делительную воронку; ополоснув чашку несколькими порциями насыщенного раствора хлорида натрия, подкисляют раствор серной кислотой (1 : 10) в присутствии метилового оранжевого и выделившиеся нафтеновые кислоты экстрагируют петролейным эфиром тремя порциями по 25 мл.

Сосдиненные эфирные вытяжки промывают три раза насыщенным раствором хлорида натрия, переносят в коническую колбочку и всыпают 5—10 г безводного Na_2SO_4 . Через несколько часов или на другой день эфирный раствор фильтруют в высушенную и взвешенную колбочку. Остаток сульфата натрия промывают несколькими порциями сухого петролейного эфира и присоединяют к основному раствору, пропуская через тот же фильтр. Затем отгоняют эфир при 50—60° и колбочку с остатком взвешивают. Увеличение веса колбочки соответствует содержанию нафтеновых кислот во взятом объеме воды.

2. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

В делительную воронку емкостью 250 мл отмеривают 100 мл воды, прибавляют хлорид натрия до насыщения, несколько капель 0,1% метилового оранжевого и серной кислоты (1 : 10) до красной окраски жидкости. Затем прибавляют 20 мл петролейного эфира и энергично встряхивают раствор в делительной воронке. Отделяют слой петролейного эфира с нафтеновыми кислотами и вновь повторяют два раза экстракцию петролейным эфиром. Эфирные вытяжки соединяют, переносят в другую делительную воронку и промывают их насыщенным раствором хлорида натрия до нейтральной реакции промывной жидкости.

К промытой эфирной вытяжке прибавляют 10 мл 0,1 н. раствора NaOH и 15 мл спирта. Энергично взбалтывают раствор в воронке 2—3 мин., отделяют щелочно-спиртовой раствор соли нафтеновых кислот от эфирной вытяжки, промывают последнюю 2—3 раза дистиллированной водой и затем титруют раствор вместе с промывными водами 0,1 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина.

Результат объемного определения выражают в миллиграмм-эквивалентах нафтеновых кислот.

Содержание нафтеновых кислот X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(VN - V_1N_1) 1000}{V_2} \text{ мг-экв/л}$$

где V — объем прибавленного раствора едкого натра нормальности N , мл;
 V_1 — объем раствора HCl нормальности N_1 , израсходованный на определение избытка едкого натра, мл;
 V_2 — объем исследуемой воды, мл.

3. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

Ход анализа. 500—1000 мл прозрачной испытуемой воды¹ помещают в делительную воронку, подкисляют раствором серной кислоты (1:10) в присутствии метилового оранжевого, прибавляют 25—30 мл петролейного эфира, предварительно обработанного раствором щелочи,² и встряхивают раствор 2—3 мин. Дают хорошо разделиться слоям эфира и водного раствора, отделяют водный раствор от петролейного эфира, переносят последний в делительную воронку емкостью 100 мл и вновь повторяют экстракцию петролейным эфиром. К эфирным вытяжкам прибавляют 10 мл 0,5% раствора NaOH , встряхивают их 2—3 мин., дают разделиться слоям эфира и водного раствора и отделяют последний в стаканчик емкостью 25 мл.³ Затем фильтруют раствор через фильтр (белая лента), предварительно обработанный щелочью,⁴ в пробирку диаметром 12 мм и емкостью 15 мл.

Фильтрат должен быть совершенно прозрачным; в противном случае его вновь переносят в стаканчик и повторяют фильтрование. К прозрачному фильтрату прибавляют 10 капель HCl (1:1) и через 15 мин. сравнивают образовавшуюся муть с одновременно приготовленной шкалой стандартных растворов нафтенных кислот.

Приготовление шкалы стандартных растворов⁵

0,5 г нафтенных кислот отвешивают на аналитических весах в тарированную мерную колбу емкостью 100 мл с притертой пробкой, прибавляют 25 мл воды, несколько капель 1% раствора фенолфталеина и нейтрализуют 0,5% раствором NaOH порциями по 0,5 мл; после добавления каждой порции раствор избалтывают. Щелочь прибавляют до устойчивой розовой окраски раствора, после чего доводят раствор до метки дистиллированной водой 2 мл полученного раствора переносят в колбу емкостью 100 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. В 1 мл этого раствора, являющегося стандартным, содержится 0,1 мг нафтенных кислот.

Для приготовления шкалы отмеривают 2, 3, 4 и 5 мл стандартного раствора в 4 пробирки диаметром 12 мм и емкостью 15 мл и доводят объем до 10 мл

¹ Мутную воду фильтруют. Фильтр на воронке предварительно смачивают 0,5% раствором NaOH и затем тщательно промывают дистиллированной водой.

² В делительную воронку емкостью 100 мл помещают 50 мл петролейного эфира и 10 мл 0,5% раствора NaOH , энергично встряхивают 5 мин., дают разделиться слоям и, отделяя щелочной раствор от эфира, промывают последний 2—3 раза 10—15 мл дистиллированной воды.

³ Отработанный петролейный эфир вновь используют для определения нафтенных кислот. Для этого его обрабатывают 0,5% раствором NaOH и затем промывают дистиллированной водой.

⁴ Фильтр на воронке смачивают 5 мл 0,5% раствора NaOH и промывают дистиллированной водой.

⁵ Для приготовления шкалы стандартных растворов берут нафтенные кислоты со средним молекулярным весом 180—200.

дистиллированной водой. В каждую пробирку прибавляют по 5 капель HCl (1:1) и раствор перемешивают.

Примечание. При определении нафтеновых кислот в водах, содержащих сероводород, испытуемую воду подкисляют серной кислотой (1:10) в присутствии метилового оранжевого и продувают через нее воздух с помощью резиновой груши в течение 5 мин., после чего прибавляют к раствору 1 мл свежеприготовленного 1% раствора крахмала и 0.1 н раствор J_2 до появления синей окраски. Раствор обесцвечивают добавкой небольшого количества кристаллического сульфита натрия, приливают 20–25 мл 10% раствора NaOH и хорошо размешивают. После отстаивания осадка раствор отфильтровывают через фильтр, промытый 0.5% раствором NaOH и затем дистиллированной водой. Фильтрат подкисляют серной кислотой (1:10) и поступают как описано выше.

Выделение нафтеновых кислот в чистом виде¹

5–10 г сырых нафтеновых кислот или мылонафта помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, и прибавляют 50 мл 1% спиртового раствора KOH . Затем содержимое колбы кипятят 40–60 мин., следя за равномерным кипением жидкости, после чего разбавляют его 50 мл дистиллированной воды и переносят в делительную воронку, в которой взбалтывают 3 раза с петролейным эфиром (по 50 мл) для полного извлечения неомыляемых веществ (масел). Отгоняют спирт из спирто-щелочного раствора, остаток (нафтеновые мыла) разбавляют водой и прибавляют серную или соляную кислоту до кислой реакции по метиловому оранжевому. При этом выделяются свободные нафтеновые кислоты в виде эмульсии.

Выделившиеся нафтеновые кислоты извлекают из водного раствора петролейным эфиром (3 раза по 50 мл). После короткого отстаивания прозрачный эфирный раствор кислот отделяют от водного раствора и промывают насыщенным раствором хлорида натрия до тех пор, пока промывная вода не даст отрицательной реакции на минеральную кислоту, а затем примыкают 1 раз 15–20 мл дистиллированной воды. Эфирный раствор обезжелезняют над безводным сульфатом натрия, отгоняют эфир и высушивают нафтеновые кислоты в течение 45 мин. при 120° .

XXXVII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Количественное определение борной кислоты выполняют колориметрическим и объемным методами.

Колориметрический метод с кармином применяют для определения малых количеств борной кислоты. Метод выполняем в полевых условиях и позволяет быстро определить в колориметрируемом объеме $5 \cdot 10^{-6}$ г HBO_2 .

Объемный метод применяют для определения борной кислоты при ее содержаниях от 10 и более мг/л.

Объемный метод с предварительной отгонкой бора применяют в случаях, связанных с необходимостью отделения борной кислоты от мешающих примесей.

¹ Для выделения чистых нафтеновых кислот берут сырые нафтеновые кислоты или мыла нафтеновых кислот, выделенные из керосинового дистиллата нефти.

1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Определение основано на взаимодействии борной кислоты с кармином, растворенным в концентрированной серной кислоте. При этом красный цвет кармина приобретает фиолетово-синий оттенок. Изменение окраски реагента в присутствии бора объясняется образованием сложных внутрикомплексных эфиров борной кислоты.

Ход анализа. К 5 мл испытуемой воды прибавляют 2—3 капли 0,1 н. раствора NaOH и, если вода содержит менее 5 г Cl⁻ в 1 л, — 1 мл 10% раствора NaCl. Раствор выпаривают в фарфоровой чашке досуха. Сухой остаток не должен быть больше 1 г, в противном случае берут для определения меньший объем воды.

К остывшему сухому остатку прибавляют 15 мл 0,005% раствора кармина в серной кислоте и стеклянной палочкой помешивают реактив в чашке, пока не прекратится выделение хлористого водорода и весь осадок не растворится.

После растворения осадка переливают раствор в пробирку и на другой день сравнивают окраску испытуемого раствора со шкалой стандартных растворов.

Содержание бора X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a^{1000}}{V} \text{ мг НВО}_2 \text{ в 1 л}$$

где a — содержание НВО₂ в стандартном растворе, совпавшем по окраске с испытуемым раствором, мг;

V — объем испытуемой воды, мл.

Приготовление раствора кармина

0,05 г кармина вносят в колбу емкостью 1 л, заливают 500—700 мл конц. Н₂SO₄ и оставляют до полного растворения, после чего разбавляют раствором серной кислотой до метки. Серная кислота должна быть бесцветна.

Приготовление шкалы стандартных растворов

1,411 г НВО₂, перекристаллизованной из воды и высушенной над серной кислотой, растворяют в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1 л. 1 мл этого раствора соответствует 1 мг НВО₂. При разбавлении в 10 раз получают стандартный раствор, 1 мл которого соответствует 0,1 мг НВО₂.

В 10 фарфоровых чашек емкостью 25 мл отмеривают 3, 2,4, 1, 0,8, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 и 0,1 мл стандартного раствора, прибавляют по 3—4 капли 0,1 н. раствора NaOH и выпаривают досуха.

К сухим остаткам добавляют по 15 мл сернистого раствора кармина и при помешивании через 5 мин переносят в ряд сухих пробирок.

Дополнительно еще в одну пробирку отмеривают 15 мл сернистого раствора кармина для холостой пробы.

Полученная шкала стандартных растворов отвечает содержанию в определяемом объеме 0,3, 0,01 мг НВО₂. Шкала в пробирках с пришлифованными пробками сохраняется в течение месяца. В полевых условиях пользуются окрашенной шкалой на пленке.

При работе с 5 мл испытуемой воды минимальное количество НВО₂, определяемое в 1 л воды, соответствует 1 мг НВО₂. Чтобы увеличить чувствительность определения берут объем испытуемой воды больше 5 мл с таким расчетом, чтобы сухой остаток не превышал 1 г.

Примечание. Если вода окрашена или содержит сероводород, то к отмеренному объему воды в фарфоровой чашке прибавляют 0,5 мл 0,1 н. раствора NaOH, 5—10 капель 3% раствора H_2O_2 и затем воду выпаривают досуха.

2. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Определение основано на способности борной кислоты образовывать с маннитом или инвертным сахаром относительно сильную комплексную кислоту, которая может быть количественно оттитрована щелочью в присутствии фенолового красного в качестве индикатора.

Количественное титрование борной кислоты начинают при pH раствора, равном 7,6, что устанавливают сравнением окраски испытуемого раствора с окраской стандартного буферного раствора, и после прибавления инвертного сахара вновь титруют раствор щелочью до pH = 7,6.

Ход анализа. В коническую колбу отмеривают пипеткой 100 мл исследуемой воды, прибавляют 2—3 капли 0,1% метилового оранжевого и нейтрализуют 0,1 н. раствором HCl до розовой окраски. Раствор кипятят с обратным холодильником в течение 10 мин. для удаления углекислого газа, затем охлаждают в холодной воде, соединив верхний конец холодильника с колонкой, содержащей натронную известь. После этого нейтрализуют избыток соляной кислоты 0,05 н. раствором $Ba(OH)_2$ или 0,05 н. раствором NaOH, не содержащим карбоната (по метиловому оранжевому). Далее к раствору прибавляют 8 капель 0,4% раствора фенолового красного и нейтрализуют его 0,05 н. раствором $Ba(OH)_2$ или 0,05 н. раствором NaOH до окраски, соответствующей окраске буферного раствора,¹ после чего прибавляют 5 мл раствора инвертного сахара (стр. 285) или 0,5 г маннита. Если розовая окраска раствора исчезнет, продолжают титрование до появления ее вновь и снова прибавляют 5 мл инвертного сахара или 0,5 г маннита. Титрование продолжают до тех пор, пока после новой порции инвертного сахара розовая окраска раствора не перестанет изменяться.

Для вычисления содержания HBO_3 во взятом для определения объеме воды число миллилитров 0,05 н. раствора $Ba(OH)_2$ или NaOH, израсходованное на титрование после прибавления инвертного сахара или маннита, умножают на титр едкого барита или едкого натра, установленный по борной кислоте в тех же условиях. Для этого отмеренный объем стандартного раствора борной кислоты доводят дистиллированной водой до 100 мл, переносят в коническую колбу и далее поступают точно так же, как описано для определения борной кислоты.

¹ Приготовление буферного раствора — см. «Калориметрический метод определения pH» (стр. 897). 100 мл этого раствора переносят в коническую колбу емкостью 250 мл и прибавляют 8 капель 0,4% раствора фенолового красного. Этот раствор сохраняется в колбе, закрытой резиновой пробкой, снабженной трубкой с натронной известью. Раствор фенолового красного готовят в 20% спирте.

Взятое число миллиграммов HBO_2 делят на число миллилитров 0,05 н. раствора NaOH или Ba(OH)_2 , израсходованных на определение, и получают таким образом практическую величину HBO_2 , отвечающую 1 мл 0,05 н. раствора NaOH или Ba(OH)_2 .

3. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ОТГОНКОЙ БОРА

При перегонке сухого остатка исследуемой воды, содержащей борную кислоту, с метиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты отгоняется борнометиловый эфир, который омыляется едким натром. Выделившийся метиловый спирт удаляется при нагревании, а оставшийся борат натрия и избыток едкого натра нейтрализуются соляной кислотой. Выделяющаяся при этом борная кислота определяется титрованием 0,05 н. раствором NaOH в присутствии фенолового красного и маннита. Отгонка борнометилового эфира производится в приборе, приведенном на стр. 278.

Прибор состоит из круглодонной колбы емкостью 200 мл, установленной на песчаной бане и снабженной капельной воронкой с отводной трубкой, соединенной с холодильником, нижний конец которого проходит через отверстие в пробке колбы, служащей приемником. Второе отверстие в пробке приемника соединяется с отводной трубкой.

Ход анализа. Отмеренный объем воды слабо подщелачивают 2% раствором NaOH и выпаривают почти досуха в платиновой чашке. Содержимое чашки переносят в колбу и выпаривают на хлоркальциевой бане досуха. Далее колбу соединяют с холодильником и прибавляют из капельной воронки 10 мл метилового спирта и затем осторожно, по каплям, 1 мл конц. H_2SO_4 . Закрыв кран капельной воронки и пустив в ход холодильник, нагревают колбу на песчаной бане и отгоняют борнометиловый эфир до появления белых паров серного ангидрида; дав остыть прибору, прибавляют через капельную воронку еще 10 мл метилового спирта и повторяют перегонку еще раз. Во время перегонки взбалтывают время от времени содержимое колбы, не разъединяя прибора.

После окончания перегонки разъединяют прибор, нейтрализуют дистиллат в присутствии фенолового красного 5 н. раствором NaOH и прибавляют еще 1 мл раствора NaOH . Жидкость из колбы выливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Осадок растворяют в воде, переносят в коническую колбу и нейтрализуют в присутствии метилового оранжевого 1 н. раствором HCl . Далее раствор, объем которого не должен превышать 70 мл, кипятят с обратным холодильником 10 мин. для удаления углекислого газа и определяют содержание борной кислоты, как указано на стр. 1022.

XXXVIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА

Содержание мышьяка в природных водах колеблется в пределах 10^{-6} — 10^{-8} г/л. В природных водах некоторых месторождений содержание мышьяка доходит до нескольких миллиграммов в 1 л.

Определяют мышьяк колориметрическим методом [19, 51]. При действии мышьяковистого водорода на бумажку, пропитанную сулемой, получают окраску, которую сравнивают с окраской шкалы стандартных растворов. Чувствительность метода позволяет определить в объеме 50 мл 0,001 мг HAsO_2^+ .

Определение выполняют в приборе (рис. 30),¹ состоящем из колбы 1 емкостью 100 мл, делительной воронки 2, трубки 3, заполненной мелкими кусочками фильтровальной бумаги, пропитанной 5% раствором ацетата свинца, и трубки 4 с внутренним диаметром верхнего конца 5 мм.

Вначале для испытания чистоты применяющихся реактивов выполняют холостой опыт. Для этого в колбу прибора помещают 8—10 г х. ч. гранулированного цинка, вливают 1 мл 1% раствора CuSO_4 и закрывают прибор пробкой, через которую проходят воронка 2 и трубка 3. На трубку 4 плотно закрепляют резиновым кольцом бумажку, пропитанную сулемой. Через воронку 2 вливают в колбу прибора 15 мл H_2SO_4 (1:2). Спустя 30 мин. после начала опыта, убедившись в чистоте реактивов (отсутствии окраски на бумаге), приступают к определению мышьяка в воде.

В зависимости от предполагаемого содержания мышьяка берут для анализа 50 мл или больший объем воды, в последнем случае предварительно концентрируя ее выпариванием до объема 50 мл, добавив на каждые 100 мл воды 3 мл 1% раствора KOCr .

В колбу прибора через воронку 2 вливают 1 мл 1% раствора CuSO_4 , 50 мл воды и 15 мл H_2SO_4 (1:4). Закрывают кран воронки 2 и спустя 30 мин. считают определение законченным. Окрашенное пятно сравнивают со шкалой, полученной тем же путем со стандартным раствором мышьяка.

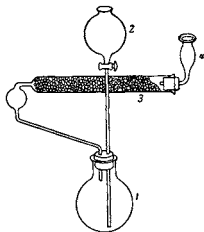


Рис. 30. Прибор для определения мышьяка

¹ Несколько иная конструкция прибора приведена в разделе «Мышьяк».

Приготовление шкалы стандартных растворов

Для получения шкалы отмеривают в колбу прибора микробюреткой от 0,1 до 1 мл стандартного раствора мышьяка с интервалом в 0,1 мл. К каждому раствору прибавляют по 50 мл дистиллированной воды и выполняют определение как описано выше.

В случае необходимости стандартный раствор разбавляют в несколько раз.

Стандартная шкала довольно быстро выцветает; для того чтобы ее каждый раз не делать заново, готовят рисованную шкалу, т. е. на бумаге воспроизводят краской цвет пятен шкалы, полученной экспериментально.

Реактивы

1. *Бумага, пропитанная раствором сулемы.* Кусочки плотной фильтровальной бумаги погружают на полчаса в теплый насыщенный раствор хлорида ртути и сушат в сушильном шкафу при 20–30°. Сохраняют в банке с притертой пробкой.

2. *Стандартный раствор мышьяка.* 141,4 мг As_2O_3 растворяют в фарфоровой чашке в возможно малом количестве 5 н раствора $NaOH$. Затем перешлют раствор в колбу емкостью 1 л, прибавляют каплю фенолфталеина и разбавляют серной кислоты до исчезновения окраски от фенолфталеина и доводят объем до метки дистиллированной водой. Полученный раствор разбавляют дистиллированной водой в 10 раз, он является стандартным и содержит в 1 мл 0,02 мг $HA_2O_3^-$.

Разбавленный раствор употребляют каждый раз свежеприготовленным.

XXXIX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ

Все природные воды (за исключением купоросных) содержат весьма небольшое количество фосфатов, не превышающее десятых долей миллиграмма в 1 л.

Для определения фосфатов применяют колориметрический метод [16, 51]. Принцип его основан на образовании комплексной фосфорномолибденовой кислоты $H_4P(Mo_7O_{21})_4aq$, которая в сильнокислом растворе восстанавливается хлористым оловом до голубого фосфорномолибденового комплекса, отчего раствор окрашивается в интенсивно голубой цвет.

Так же ведет себя и комплексная мышьяковомолибденовая кислота. Сама молибденовая кислота, а также и кремнемолибденовая кислота восстанавливаются до продуктов, окрашенных в синий цвет. Однако в сильноокислой среде это восстановление протекает значительно труднее, чем восстановление фосфорно- и мышьяково-молибденовых кислот.

Метод позволяет определить без разбавления и концентрирования $2 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-1}$ мг HPO_4^{2-} в 1 л воды.

Ход анализа. В один из цилиндров Генера наливают 50 мл исследуемой воды, в другой (в зависимости от количества фосфатов в ней) 1–3 мл стандартного раствора и доводят объемы до 90 мл дистиллированной водой. В оба цилиндра прибавляют по 2 мл сернокислого раствора $(NH_4)_2MoO_4$ и дистиллированную воду до 100 мл, тщательно перемешивают, прибавляют по 2 капли раствора $SnCl_2$ и снова тщательно перемешивают. По истечении 10 мин. уравнивают окраски растворов, наблюдая их на белом фоне.

Содержание фосфатов X рассчитывают по формуле

$$X = \frac{h_{\text{ст}} \cdot 0,001 V \cdot 1000}{h_x \cdot V_1} \text{ мг/л}$$

где $h_{\text{ст}}$ — высота столба стандартного раствора, мм;

h_x — высота столба испытуемого раствора, мм;

0,001 — содержание HPO_4^{2-} в 1 мл стандартного раствора, мг;

V — объем стандартного раствора, взятый для определения, мл;

V_1 — объем исследуемой воды, мл.

Реактивы

1. *Раствор молибдата аммония в серной кислоте.* 25 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ при нагревании (до 60°) растворяют в 200 мл воды и фильтруют. В другом стакане разбавляют 280 мл конц. H_2SO_4 свободной от мышьяковой и фосфорной кислот, до 800 мл дистиллированной водой. По охлаждении сливают оба раствора вместе в колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки дистиллированной водой.

2. *Раствор хлористого олова.* 2 г Sn растворяют при нагревании на водяной бане в 30–40 мл конц. HCl . Для ускорения растворения прибавляют 2–4 капли 4% раствора CuSO_4 . Раствор выпаривают досуха и растворяют хлористое олово в 10 мл H_2SO_4 (1/5). Полученный раствор сохраняется в склянке с притертой пробкой без изменения в течение 1 месяца. Для колориметрирования берут 1 мл этого раствора и прибавляют к нему 5 мл H_2SO_4 (1/5) и до 20 мл дистиллированной воды. Такой раствор сохраняется несколько дней. Испортившийся раствор мутнеет или желтеет.

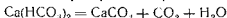
3. *Стандартный раствор фосфата.* 0,1417 г KH_2PO_4 растворяют в дистиллированной воде до объема до 1 л. Затем 10 мл раствора разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Такой раствор содержит в 1 мл 0,001 мг HPO_4^{2-} .

Примечание. Необходимо проверить реактивы на содержание фосфорной кислоты, для чего следует провести холостой опыт с дистиллированной водой.

XL. КОНТРОЛЬ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Как указывалось выше, в правильно выполненном анализе воды сумма найденных эквивалентов катионов должна равняться сумме найденных эквивалентов анионов.

Если щелочные металлы экспериментально не определялись, то критерием правильности выполненного анализа может служить сравнение суммы минеральных составных частей воды, найденных анализом (вместе с вычисленным количеством $\text{Na}^+ + \text{K}^+$), с сухим остатком, определенным выпариванием воды с содой при 180° . При подсчете суммы минеральных веществ необходимо учитывать только половину найденного количества гидрокарбоната, так как при определении сухого остатка гидрокарбонат переходит в карбонат



В правильно выполненном анализе расхождение между суммой минеральных веществ и сухим остатком не должно превышать:

При сухом остатке,	%
г/л	
до 0,1	10
0,1–0,5	5
0,5–1	3
1–10	2
более 10	1

Пример контроля анализа гидрокарбонатно-кальциевой воды

	мг/л	мг-экв/л
K ⁺	0,8	0,02
Na ⁺	22,7	0,98
Mg ²⁺	31,6	2,60
Ca ²⁺	148,0	7,40
Сумма	203,1	11,00
SO ₄ ²⁻	44,0	0,92
Cl ⁻	3,0	0,08
HCO ₃ ⁻	610,0	10,00
Сумма	657,0	11,00
H ₂ SiO ₃	22,0	
Fe ₂ O ₃	0,8	
Сухой остаток	583,0	

Сумма минеральных веществ (без половины гидрокарбоната-иона) — 578 мг/л. Расхождение между суммой минеральных веществ и сухим остатком — около 1%.

Пример контроля анализа купоросной воды

	мг/л	мг-экв/л
H ⁺	4,7	4,70
K ⁺	13,8	0,35
Na ⁺	66,8	2,90
Mg ²⁺	228,7	18,81
Ca ²⁺	396,3	19,78
Ni ²⁺	2,4	0,08
Mn ²⁺	132,1	4,87
Fe ²⁺	1027,0	36,80
Fe ³⁺	29,2	1,57
Al ³⁺	Не обнаружен	—
Сумма	1901,0	89,86
SO ₄ ²⁻	4312,0	89,76
Cl ⁻	1,4	0,04
Сумма	4313,4	89,80
H ₂ SiO ₃	25,8	
Сульфатный сухой остаток	6904,0	

Общее содержание катионов вычисляют простым сложением, вычитая содержание водорода; в приведенном примере оно равно 1896 мг/л.

Для вычисления общего содержания анионов необходимо произвести следующий расчет. Закисное железо в сульфатном сухом остатке находится в окисной форме и вследствие этого с ним будет связано $36,8 \cdot 1,5 = 55,2$ мг-экв SO_4^{2-} .

Натрий в сульфатном сухом остатке, высушенном при $360-380^\circ$, будет находиться в виде бисульфата натрия (NaHSO_4), поэтому число эквивалентов SO_4^{2-} , связанное с натрием, при расчете удваивается. Кроме того, учитывая, что свободная серная кислота улетучивается при получении сульфатного сухого остатка, находим:

$$89,80 - 36,80 + 55,20 - 4,70 + 2,90 = 106,4 \text{ мг-экв } \text{SO}_4^{2-},$$

связанных с катионами сульфатного сухого остатка.

$$106,4 \text{ мг-экв } \text{SO}_4^{2-} \text{ отвечают по весу } 106,4 \cdot 48 \text{ мг} = 5107 \text{ мг } \text{SO}_4^{2-};$$

тогда вычисленный сульфатный сухой остаток будет равен:

$$1896 \text{ мг катионов} + 5107 \text{ мг анионов} + 20 \text{ мг } \text{SiO}_2 = 7023 \text{ мг}$$

Экспериментально найденный сульфатный сухой остаток равен 6904 мг. Расхождение между вычисленным сухим остатком и экспериментально найденным равно 1,7%.

АНАЛИЗ РАССОЛОВ

Рассолами или рапами называют природную воду с содержанием солей от 50 г/л и выше.

По составу растворенных солей рассолы могут быть самых разнообразных типов. Все типы их, охватывает химическая классификация М. Г. Валяшко [11], по которой соляные воды и рассолы делятся на три типа: карбонатный, сульфатный и хлоридный. Каждый из этих типов характеризуется определенными равновесными системами, коэффициентами метаморфизации и определенным, присутствующим ему составом гипотетических солей.

В рассоле карбонатного типа могут быть лишь следы кальция и магния и высокое содержание карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

В рассолах сульфатного типа содержание кальция больше, чем в рассолах карбонатного типа, но относительно невелико.

В рассолах хлоридного типа нельзя ждать большого количества карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

В табл. 37 приведен солевой состав рассолов и прочие характеристики классификации.

1. ОТБОР ПРОБЫ РАССОЛА

Пробу рассола отбирают, соблюдая все предосторожности и правила взятия пробы для анализа воды (стр. 874).

Рассол следует отбирать прозрачным. Если он содержит кристаллы солей во взвешенном состоянии или муть, то их следует отделить, профильтровав рассол на месте взятия пробы через сухой фильтр. Эта операция дает уверенность в том, что соли, выделившиеся при хранении пробы рассола, связаны только с жидкой фазой.

Этикетка для пробы рассола оформляется так же, как для проб воды (стр. 875). Помимо этого отмечается степень прозрачности пробы при отборе, а также произведено ли ее фильтрование.

2. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ К АНАЛИЗУ РАССОЛОВ

При анализе рассолов большое значение имеют:

- 1) выбор количества рассола для отдельных определений;
- 2) точное его отмеривание.

ТАБЛИЦА 37

Солевой состав рассолов минеральных озер (по М. Г. Валишко)

Типы озер	Типовый состав солей расс. озера	Основная система рассола озера	Характерный коэффициент метасолевания	40 наиболее распространенные соли в рассолах озер	Замечания
Карбонатный	NaHCO_3	$\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 -$	$K_1 = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	NaCl	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	Na_2CO_3	$-\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 -$	$K_2' = \infty$	Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	NaCl	$-\text{H}_2\text{O}$		$\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Лед
	Na_2SO_4			$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
	CaCO_3			Na_2SO_4	
Сульфатно-натриевый	Na_2SO_4	$2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$K_2' = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{MgSO}_4}$	Na_2SO_4	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	MgSO_4		$K_1' = 0$ $K_2' = \infty$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Лед
	CaSO_4			$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
	NaCl		$K_2'' = \frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$ $K_3' = 0$ $K_3' = \infty$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$			$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Сульфатно-магниевый	MgSO_4		$K_2'' = \frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$ $K_3' = 0$ $K_3' = \infty$	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
	CaSO_4			$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	MgCl_2			$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	NaCl				
	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$				
Хлоридный	NaCl	$\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 -$	$K_3 = \frac{\text{MgCl}_2}{\text{CaCl}_2}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Лед
	MgCl_2	$-\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{KCl}$	$K_2'' = 0$	NaCl	
	CaCl_2			$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	CaSO_4			Na_2SO_4	
	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$			$2\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	

Для выбора количества рассола для отдельных определений необходимо предварительно ориентировочно установить содержание главных компонентов: SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Определение SO_4^{2-} выполняют турбидиметрическим методом (стр. 983); Cl^- — объемным методом из 1 мл (стр. 987); Ca^{2+} — турбидиметрическим методом (стр. 955); $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ — объемным, пальмитатным методом (стр. 948). В рассолах, богатых калием, следует произвести ориентировочное турбидиметрическое определение калия (стр. 968).

Анализ рассолов выполняют методами, принятыми для анализа воды. В настоящем разделе приведены лишь особенности, имеющие существенное значение для анализа рассолов. Те определения, методика которых, рекомендованная для вод, не требует изменений, не упоминаются.



Рис. 31. Весовая пипетка для взятия навески рассола

Количество рассола для каждого отдельного определения необходимо брать навесками. Для этой цели рекомендуется весовая пипетка (рис. 31). Прибор портативен и очень удобен в обращении. Для взятия навески рассол наливают в прибор, закрывают его пробкой и взвешивают; записав вес, снимают прибор с весов, с носика снимают колпачок и поворачивают пробку, имеющую сбоку отверстие, так, чтобы оно совпало с отверстием в горлышке прибора и таким образом воздух внутри прибора оказался бы сообщенным с внешним воздухом. Слив в стакан необходимое количество жидкости, надевают колпачок и взвешивают прибор с оставшимся рассолом. Разность в весе равна весу взятого для анализа рассола.

Брать рассол для анализа пипеткой нельзя, так как при большом удельном весе рассола при этом могут произойти большие ошибки (очевидно, что точность отмеривания пипеткой не выше 1 капли; при большой концентрации солей в рассоле 1 капля содержит уже такое их количество, что навеска, взятая пипеткой, является лишь ориентировочно точной).

В некоторых случаях, когда не требуется особой точности (технический анализ), поступают следующим образом: 50—100 мл рассола разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе емкостью 1 л до метки, хорошо перемешивают раствор, а затем уже берут соответствующие объемы разбавленного рассола для отдельных определений.

Так как в рассоле может быть одних солей очень много, а других очень мало, то естественно, что для анализа первых необходимо разбавление, а для анализа вторых оно может и не потребоваться.

Результаты анализа рассолов выражают в граммах на 100 г рассола (т. е. в %), в миллиграмм-эквивалентах на 100 г и в виде рассчитанного содержания отдельных солей. Если для анализа брались отвешенное количество рассола, расчет производят как обычно; если для анализа брались объемы, то полученный результат для перечисления в весовые проценты нужно разделить на удельный вес рассола.

3. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ РАССОЛА К АНАЛИЗУ

Если проба, поступившая в лабораторию, прозрачна, то можно непосредственно приступить к анализу.

Если в пробе произошло выпадение солей и желательно произвести анализ последних, — рассол с бутылкой взвешивают (взвешивание производят для того, чтобы в дальнейшем рассчитать, из какого количества рассола выпали соли) и фильтруют (под разрежением, чтобы по возможности отделить рассол от соли). Соль растворяют в определенном объеме воды.

Если анализа выпавшей соли не требуется, надо ее перевести в раствор. В ряде случаев это достигается нагреванием бутылки с рассолом в теплой воде с периодическим взбалтыванием. Если этот способ не дает желаемых результатов, поступают следующим образом.

Взвешивают бутылку с рассолом на технических весах с точностью до 0,1 г (бутылку предварительно снаружи очищают и вытирают). Осторожно, не взмучивая, переливают рассол в бутылку в два раза большего объема. К оставшемуся в бутылке осадку приливают отмеренный объем дистиллированной воды в количестве, которое позволило бы свободно взбалтывать жидкость. Бутылку, в которой был рассол, чисто вымывают, сушат и взвешивают. При подсчете результатов анализа учитывают вес рассола и вес прибавленной для растворения осадка дистиллированной воды.

Для пересчета результатов анализа на неразбавленный рассол пользуются формулой

$$a = \frac{b \cdot 100}{100 - c}$$

где a — содержание солей в неразбавленном рассоле, %;

b — содержание солей в разбавленном растворе, %;

c — количество добавленной воды, %.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Удельный вес рассола определяют так же, как удельный вес природной воды (стр. 891).

Ориентировочное определение производят ареометром, точное — пикнометрическим методом.

Особенность пикнометрического определения удельного веса концентрированных рассолов состоит в том, что удаление последних каплей с горла пикнометра над мениском лучше всего осуществляется с помощью слегка влажной фильтровальной бумаги, так как сухая фильтровальная бумага не впитывает концентрированных рассолов.

Удельный вес дает возможность судить о примерной минерализации воды или рассола. В табл. 38 показана зависимость между удельным весом воды и ее примерной минерализацией в градусах Боме.

ТАБЛИЦА 38

Удельный вес при 15°	Градусы Боме (Be) или примерная минерализация, ‰ (по ‰)	Удельный вес при 15°	Градусы Боме (Be) или примерная минерализация, ‰ (по ‰)	Удельный вес при 15°	Градусы Боме (Be) или примерная минерализация, ‰ (по ‰)
1,001	0,2	1,037	5,2	1,091	12,0
1,002	0,4	1,040	5,5	1,095	12,5
1,003	0,6	1,042	5,7	1,099	13,0
1,005	0,8	1,043	6,0	1,107	14,0
1,007	1,0	1,046	6,2	1,116	15,0
1,008	1,2	1,048	6,4	1,125	16,0
1,010	1,5	1,049	6,6	1,134	17,0
1,012	1,7	1,051	7,0	1,143	18,0
1,014	2,0	1,053	7,2	1,152	19,0
1,016	2,2	1,055	7,4	1,161	20,0
1,018	2,5	1,056	7,6	1,170	21,0
1,020	2,7	1,058	7,8	1,180	22,0
1,021	3,0	1,059	8,0	1,190	23,0
1,023	3,2	1,063	8,5	1,200	24,0
1,025	3,5	1,067	9,0	1,210	25,0
1,027	3,7	1,071	9,5	1,220	26,0
1,029	4,0	1,074	10,0	1,230	27,0
1,030	4,2	1,079	10,5	1,241	28,0
1,032	4,5	1,083	11,0	1,252	29,0
1,033	4,7	1,087	11,5	1,262	30,0
1,036	5,0				

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА

Для определения сухого остатка берут от 1 до 20 г рассола (в зависимости от концентрации). Сода для определения берут в три раза больше, чем предполагаемая навеска сухого остатка; после взвешивания в чашке соду растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, а затем из весовой пипетки вливают в чашку определенное количество рассола. Далее определение производят так, как описано на стр. 927.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Кремневую кислоту в рассолах определяют по преимуществу колориметрическим методом, как при анализе воды (стр. 930). Крепкие рассолы перед определением разбавляют в несколько раз дистиллированной водой.

Весовое определение производят редко. В основном оно выполняется так же, как при анализе воды. Отличия состоят в следующем:

- 1) на определение берут объем не более 100 мл;
- 2) для ускорения выпаривания раствор в чашке помешивают платиновой проволокой, чтобы разрушить образующуюся пленку, задерживающую испарение; проволоку не извлекают из чашки до конца определения;
- 3) сухой остаток после обработки соляной кислотой нагревают до исчезновения запаха хлористого водорода, на что требуется 2—3 часа.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И СУММЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Вследствие незначительности содержания железа в рассолах его определяют только колориметрическим методом. Рассол перед определением разбавляют в несколько раз дистиллированной водой и в дальнейшем определение ведут так же, как в водах.

В содовых рассолах может содержаться алюминий. Его определяют по разности между суммой полуторных окислов и железом.

Для определения суммы полуторных окислов из рассола вначале выделяют основную массу солей.

К навеске рассола 0,5—1 кг прибавляют 50 мл конц. HCl и 10 мл конц. HNO_3 . Рассол выпаривают до значительного выпадения солей, фильтруют через бюхнеровскую воронку и выделившиеся соли промывают 10% раствором HCl . Фильтрат снова выпаривают и снова удаляют выделившиеся соли. Эту операцию повторяют до тех пор, пока в растворе не останется небольшое количество солей. Затем отделяют двуокись кремния, как обычно, а в фильтрате определяют полуторные окислы (стр. 929).

Для определения железа сумму полуторных окислов сплавляют с бурой и сплав выщелачивают водой.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Определение производят из отдельной навески, величина которой зависит от содержания кальция в рассоле. При выборе навески следует исходить из расчета, чтобы при титровании 0,1 н. раствором KMnO_4 последнего уходило максимум 10—20 мл. Навеску рассола разбавляют дистиллированной водой до 200 мл и в дальнейшем поступают как описано на стр. 953. При этом следует обратить внимание на достаточное прибавление хлорида аммония (5—10 г).

В случае незначительных количеств иона кальция и больших количеств иона магния кальций осаждают вначале в виде сульфата, не растворимого в спирте (стр. 955).

Если в рассоле мало магния и много кальция, то в навеску в 100—200 мл осаждают кальций с двойным переосаждением и осадок его не анализируют. Для непосредственного определения иона кальция берут значительно меньше рассола или поступают следующим образом: осадок оксалата кальция промывают вначале водой, содержащей оксалат аммония, потом чистой водой, растворяют в серной кислоте (1:4), переносят раствор в колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой; далее берут часть раствора и титрованием перманганатом калия определяют кальций.

Фильтрат после отделения кальция упаривают и определяют в нем ион магния, как указано на стр. 959.

Если магния много, а кальция сравнительно мало, берут навеску рассола соответственно величине кальция, фильтрат после определения иона кальция и все промывные воды доводят в колбе емкостью 1 л до метки и оттуда берут известные объемы для осаждения иона магния, который в дальнейшем определяют как описано на стр. 959.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ХЛОРА, БРОМА И ИОДА

Определение хлора в рассолах лучше всего производить весовым путем. Для выбора навески предварительно ориентировочно определяют его из 1 мл титрованием 0.1 н. раствором AgNO_3 . Взятую для весового определения навеску разбавляют дистиллированной водой и хлор осаждают 5% раствором AgNO_3 . Ход определения описан на стр. 987. При наличии в рассоле ионов брома и иода сумму последних вычитают из цифры содержания хлор-иона (производство расчета см. стр. 987).

Примерное содержание бром-иона в рассолах, богатых последним, устанавливают колориметрическим флуоресценционным методом (стр. 996). Точное определение больших количеств брома производят иодометрическим, потенциометрическим или полярографическим методом (стр. 992, 998, 999).

Определение иод-иона производят в рассолах колориметрическим или иодометрическим методом (стр. 1000—1002). Если рассол содержит большое количество иода, его предварительно разбавляют дистиллированной водой.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ШЕЛОЧНОСТИ И ГИДРОКАРБОНАТ- И КАРБОНАТ-ИОНОВ

Общую щелочность определяют из 50 г рассола титрованием 0.1 н. раствором HCl в присутствии метилового оранжевого. Навеску рассола перед титрованием обязательно разбавляют дистиллиро-

ванной водой до 200—300 мл и в дальнейшем определение производят как описано на стр. 974.

Ионы гидрокарбоната и карбоната в содовых рассолах обязательно определяют методом, основанным на переведении иона HCO_3^- в CO_3^{2-} титрованным раствором едкого натра и определении избытка последнего после осаждения CO_3^{2-} в виде BaCO_3 (стр. 976).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекин О. А. Химический анализ вод суши. Гидрометеиздат, 1954.
2. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Гидрометеиздат, 1953.
3. Алимарин И. П., Зверев В. С. Колориметрическое определение малых количеств кремневой кислоты в растворах, минералах и технических продуктах. Труды Института прикладной минералогии, вып. 63 (1934).
4. Бахман В. И. Полярографическое определение Vg^- и J^- в минеральных водах. Гидрохимические материалы, XVIII (1950).
5. Бельков Г. И. Полярографическое определение Vg^- и J^- в хлоркальциевых и щелочных водах. Труды ВНИГРИ. Геохимический сборник, № 2 (1951).
6. Берг Р. Применение о-оксихинолина в аналитической химии, ОНТИ, 1937.
7. Бруевич С. В. Методика химической океанографии. Изд. ЦУЕГМС, 1933.
8. Бруевич С. В., Скопинцев Б. А. Температурные и солевые поправки при определении pH морской воды. Бюлл. Океанографического института, № 14 (1933).
9. Бриттон Х. Т. Водородные ионы. ОНТИ, 1936.
10. Бутырин П. Н. Полевой количественный химический гидроанализ пробирно-капельным методом. Гостехиздат, 1931.
11. Валяшко М. Г. Методика комплексного изучения минеральных озер. ОНТИ, 1935. См. также Труды ВНИИГ, в. XXIII. Госхимиздат, 1932.
12. Верещагин Г. Ю. Методы полевого гидрохимического анализа в их применении к гидрологической практике. Изд. Ленинградского гидрологического института, 1933.
13. Гороян В. И. Методы исследования пластовых нефтей. Гостоптехиздат, 1947.
14. Губарева Е. М. К вопросу об определении небольших содержаний кальция в присутствии больших магния. Гидрохимические материалы, IV (1928).
15. Гусев Н. Колориметрическое определение кремнекислоты в естественных водах по желтому кремнемолибденовому комплексу. Гидрохимические материалы, XII (1941).
16. Гусев Н. А. Колориметрическое определение фосфатов по голубому восстановленному фосформолибденовому комплексу. Гидрохимические материалы, XVII (1950).
17. Драчев С. М., Разумов А. С., Бруевич С. В., Скопинцев Б. А., Голубева М. Т. Методы химического и бактериологического анализа воды. Медгиз, 1950.
18. Евланова А. В., Штуковская Л. А. Технический и санаторный анализ воды в условиях экзотаций. Госстройиздат, 1952.
19. Еременко В. Я. К определению мышьяка в водах. Гидрохимические материалы, XVI (1949).
20. Еременко В. Я. К методике определения агрессивной углекислоты. Гидрохимические материалы, XVIII (1950).
21. Иевиньш А. Ф., Гудринице Э. Ю. Определение калия тетрафенилборатом натрия. Ж. анал. хим., IX (1954).
22. Инструкция к пользованию прибором ЛП-5. МПП, 1952.

- 23 Калер Г. М. Микрхимические методы анализа вытяжек из почв. Труды Почвенного института им. В. В. Докучаева, XXXIII (1950).
- 24 Калют Г. Исследование воды на месте ОГИЗ, 1931.
- 25 Кольтгоф И. М., Лайтинен Г. А. Определение концентрации водородных ионов и электротитрование. ИЛ, 1951.
- 26 Краткое руководство по химическому анализу воды в экспедиционных условиях. Изд. АН СССР, 1946.
- 27 Крюков П. А. Об окислительно-восстановительном состоянии вод группы кавказских минеральных вод. Гидрохимические материалы, XIV (1948).
- 28 Лаптев Ф. Ф. Анализ воды. Гостеолдиздат, 1955.
- 29 Лавченко В. М. Определение свободного сероводорода по величине pH. Гидрохимические материалы, XIII (1947).
- 30 Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Методы химического анализа производственных сточных вод. Гостройиздат, 1953.
- 31 Малюга Д. П. К геохимии рассеянных никеля и кобальта в биосфере. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, VIII (1946).
- 32 Малюга Д. П. Полярнографическое определение меди, кадмия, никеля, цинка и кобальта в породах, почвах, природных водах и организмах (метод). Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. II, 1943.
- 33 Мисловницер Е. Определение концентрации водородных ионов. Госхимтехиздат, 1930.
- 34 Медведев Ю. Л., Гусьянская Э. В., Данилова З. И., Карякина М. М., Маркова А. И., Падкина И. М., Попова Т. П. Полевая лаборатория для гидрохимических поисков рудных месторождений типа ВСЕГЕИ. Гостеолдиздат, 1956.
- 35 Михлин С. Г. Полярнографическое определение аннонов хлора, брома, йода и циана. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. II, 1943.
- 36 Муликотская Е. П. Определение суммы минеральных веществ в купоросных водах. Материалы ЦНИИРИ, Геохимия, № 2 (1936).
- 37 Муликотская Е. П. Анализ и химическая характеристика рудничных вод сульфидных месторождений. Материалы ВСЕГЕИ, Геохимия, № 6 (1947).
- 38 Муликотская Е. П. Поведение нафтеновых кислот в природных водах различного состава. Материалы ВСЕГЕИ, Новая серия. Вопросы нефтепоисковой гидрогеологии. Гостеолдиздат, 1956.
- 39 Никольский Б. П., Гуртиков В. М. Значение pH для анализа природных вод. Современные физико-химические методы химического анализа, вып. II. Госхимиздат, 1935.
- 40 Орлов Н. Е. Методы анализа рапы, буровых вод и контроль производства йода и брома. ГОИТИ, 1939.
- 41 Приклонский В. А., Лаптев Ф. Ф. Физические свойства и химический состав подземных вод. Гостеолдиздат, 1949.
- 42 Резников А. А. Полярнографическое определение в природных водах меди, цинка. Материалы ЦНИИРИ, Геохимия, № 3 (1938).
- 43 Резников А. А. Полярнографическое определение меди, висмута, свинца, кадмия и цинка в природных водах. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. II, 1943.
- 44 Резников А. А. Полевая гидрохимическая лаборатория типа 1950 г. Гостеолдиздат, 1950.
- 45 Резников А. А. Полевое определение малых количеств меди в природных водах. Бюллетень ВИСМС, № 10 (1954).
- 46 Резников А. А. Полевая гидрохимическая лаборатория типа 1954 г. Гостеолдиздат, 1954.
- 47 Резников А. А. Полевая лаборатория для определения неустойчивых компонентов в природных водах. Госхимтехиздат, 1954.
- 48 Резников А. А. Полевые гидрохимические лаборатории ВСЕГЕИ в практике гидрогеологических работ. Гидрохимические материалы, XXIV (1955).

- 49 Резников А. А., Муликовская Е. П. Химический анализ природных вод на месте. ГГРУ ОНТИ, 1935.
- 50 Резников А. А., Муликовская Е. П. Колориметрическое определение кремневой кислоты в природных водах. Материалы ЦНИГРИ, Геохимия, № 2 (1936).
- 51 Резников А. А., Муликовская Е. П. Методы анализа природных вод. Гостеолтехиздат, 1954.
- 52 Резников А. А., Муликовская Е. П. Полевая лаборатория для определения специфических компонентов нефтяных вод. Гостеолтехиздат, 1954.
- 53 Резников А. А., Муликовская Е. П. Полевое трилонометрическое определение магния в природных водах. Бюллетень ВИМС, № 11 (1954).
- 54 Резников А. А., Муликовская Е. П. Трилонометрическое определение иона SO_4^{2-} в природных водах. Бюллетень ВИМС, № 4 (1955).
- 55 Резников А. А., Муликовская Е. П. Полевое экспрессное определение карбонатности горных пород. Материалы ВСЕГЕИ, Новая серия, вып. 1, 1956.
- 56 Резников А. А., Нечаева А. А. Тетрафенилборатный метод определения калия в природных водах. Информационный сборник ВСЕГЕИ, № 4 (1956).
- 57 Резников А. А., Нечаева А. А. Полевые методы определения калия в природных водах. Информационный сборник ВСЕГЕИ, № 5 (1956).
- 58 Резников А. А., Нечаева А. А. Определение молибдена в природных водах. Информационный сборник ВСЕГЕИ, № 6 (1956).
- 59 Резников А. А., Соколов И. Ю. Походная лаборатория для анализа воды в пеших маршрутах. Гостеолтехиздат, 1955.
- 60 Резников А. А., Соколов И. Ю. Походная лаборатория для гидрохимических поисков рудных месторождений типа ВСЕГЕИ. Гостеолтехиздат, 1956.
61. Рождественский Е. Д. Полевой химический анализ воды и ее оценка для различных целей. Труды СРЕДАЗНИИ ирригации, вып. 39 (1937).
62. Руководство по химическому анализу морских вод. Составлено Н. П. Виркоцким, А. А. Мусиной и А. И. Святешным. Гидрометеоиздат, 1950.
63. Скопинцев Б. А. Перманганатный метод определения органического вещества в морской воде — определение окисляемости. Труды Океанографического института, вып. 10 (1918).
64. Славянов Н. Н. Эквивалентная форма выражения анализов воды и ее применение. ОНТИ, 1932.
65. Современные методы химического анализа воды. Изд. АН СССР, 1955.
66. Соколов И. Ю. Полевые гидрохимические лаборатории. Советская геология, № 21 (1947).
67. Соколов И. Ю., Комарова А. И. Колориметрическое определение малых количеств молибдата в природных водах. Бюллетень ВИМС, № 3 (1953).
68. Стюкель Т. Б., Якимов Е. М., Санниковский Д. А. О поведении некоторых катионов при комплексонометрическом методе определения жесткости воды. Ж. анал. хим., VIII (1953).
69. Фесенко Н. Г. Определение кальция в природных водах комплексонометрическим методом в присутствии мурексиды как индикатора. Гидрохимические материалы, XXIII, 1955.
70. Формы документации гидрохимического анализа. Гостеолтехиздат, 1951.
71. Хлопкин Г. В. Методы санитарных исследований. Т. I, вып. I. Анализ питьевых и сточных вод. Изд. Всесоюзного ВСНХ СССР, 1930.
72. Хлопкин Г. В. Методы санитарных исследований. Т. I, вып. II. Анализ минеральных вод. Госхимиздат, 1932.
73. Шидловская-Овчинникова Ю. С. Стабилизация закисного железа в природных водах с целью раздельного определения закисного и окисного железа. Гидрохимические материалы, XX (1953).
74. Шимановский С. В. Методы измерения температур горных пород. Изд. АН СССР, 1952.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ТАБЛИЦА 1

Удельный вес и концентрация сильных кислот

Уд. вес (15°/4°)	Нормальность раствора			Содержание кислоты, г					
				в 1 л			в 100 г		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
1,010	0,593	0,305	0,324	21,6	19,2	15,9	2,14	1,90	1,57
1,020	1,155	0,599	0,634	42,1	37,8	30,9	4,13	3,70	3,03
1,030	1,737	0,899	0,951	63,3	56,7	46,2	6,15	5,50	4,49
1,040	2,328	1,197	1,264	84,9	75,4	62,0	8,16	7,26	5,96
1,050	2,929	1,497	1,578	106,8	94,3	77,4	10,17	8,99	7,37
1,100	6,037	2,985	3,219	220,1	188,1	157,9	20,01	17,10	14,35
1,110	6,673	3,287	3,556	243,3	207,1	174,4	21,92	18,66	15,71
1,120	7,317	3,594	3,885	266,8	226,5	190,6	23,82	20,22	17,01
1,130	7,981	3,902	4,219	291,0	245,9	206,9	25,75	21,76	18,31
1,180	11,45	5,499	5,958	417,5	340,5	292,2	35,38	29,37	24,76
1,190	12,15	5,828	6,319	443,1	367,3	309,9	37,23	30,87	26,04

Уд. вес (15°/4°)	Нормальность раствора		Содержание кислоты, г			
			в 1 л		в 100 г	
	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄
1,210	6,490	7,052	409,0	345,8	33,80	28,52
1,230	7,175	7,803	452,1	382,6	36,76	31,11
1,250	7,894	8,521	497,5	417,9	39,80	33,43
1,270	8,635	9,248	544,1	453,5	42,85	35,71
1,290	9,401	10,00	592,4	490,4	45,93	38,03
1,320	10,62	11,17	669,4	547,8	50,71	41,50
1,340	11,49	11,95	724,5	586,2	54,07	43,74
1,360	12,42	12,72	783,0	624,0	57,57	45,88
1,380	13,12	13,51	845,5	662,4	61,27	48,00
1,400	14,51	14,31	914,2	701,6	65,30	50,11
1,420	15,73	15,10	991,3	740,5	69,80	52,15
1,430	16,38	15,49	1032	759,5	72,17	53,11
1,440	17,06	15,88	1075	778,6	74,68	54,07
1,480	20,21	17,45	1274	855,9	86,05	57,83
1,520	24,04	19,09	1515	936,2	99,67	61,59

Продолжение

Уд. вес (15°/4°)	Нормаль- ность раствора	Содержание кислоты, г		Уд. вес (15°/4°)	Нормаль- ность раствора	Содержание кислоты, г	
		в 1 л	в 100 г			в 1 л	в 100 г
		H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄			H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
1,560	20,74	1017	65,20	1,800	31,89	1564	86,92
1,600	22,41	1099	68,70	1,820	33,42	1630	90,05
1,640	24,10	1182	72,12	1,830	34,39	1686	92,10
1,680	25,86	1268	75,50	1,840	35,87	1759	95,60
1,720	27,67	1357	78,92	1,8410	36,17	1774	96,38
1,760	29,59	1451	82,44	1,8415	36,54	1792	97,35

ТАБЛИЦА II

Приготовление разбавленных растворов кислот

(данные относятся к комнатной температуре)

H ₂ SO ₄		HNO ₃		HCl	
100 мл воды сме- шивают с H ₂ SO ₄ (уд. вес 1,84). мл	получают кислоту уд. веса	100 мл воды сме- шивают с HNO ₃ (уд. вес 1,42). мл	получают кислоту уд. веса	100 мл воды сме- шивают с HCl (уд. вес 1,19). мл	получают кислоту уд. веса
15	1,15	23	1,10	24	1,04
21	1,20	39	1,15	41	1,06
28	1,25	61	1,20	65	1,08
36	1,30	94	1,25	99	1,10
46	1,35	150	1,30	151	1,12
57	1,40	281	1,35	250	1,14
70	1,45				
85	1,50				
104	1,55				
128	1,60				

ТАБЛИЦА III

Удельный вес и концентрация сильных щелочей

Уд. вес (15°/4°)	Нормальность раствора		Содержание щелочи, г			
			в 1 л		в 100 г	
	KOH	NaOH	KOH	NaOH	KOH	NaOH
1,010	0,213	0,239	12,0	9,6	1,18	0,96
1,050	1,032	1,182	57,9	47,3	5,51	4,50
1,100	2,128	2,472	119,4	98,9	10,85	8,99
1,110	2,356	2,744	132,2	109,8	11,92	9,89
1,150	3,292	3,878	184,6	155,1	16,05	13,49
1,200	4,523	5,397	253,8	215,9	21,15	17,99
1,250	5,811	7,032	326,0	281,3	26,08	22,50
1,300	7,153	8,795	401,3	351,8	30,87	27,07
1,310	7,423	9,166	416,5	366,7	31,79	27,99
1,320	7,704	9,542	432,2	381,7	32,74	28,92
1,330	7,981	9,921	447,8	396,9	33,67	29,84
1,340	8,264	10,312	463,6	412,5	34,60	30,78

ТАБЛИЦА IV

Удельный вес и концентрация растворов аммиака

Уд. вес (15°/15°)	Нормаль- ность раствора	Содержание NH_3 , г		Уд. вес (15°/15°)	Нормаль- ность раствора	Содержание NH_3 , г	
		в 1 л	в 100 г			в 1 л	в 100 г
0,992	1,07	18,2	1,84	0,928	10,49	178,6	19,25
0,984	2,20	37,4	3,80	0,920	11,75	200,1	21,75
0,976	3,32	56,6	5,80	0,912	13,03	221,9	24,33
0,968	4,44	75,7	7,82	0,904	14,32	243,9	26,98
0,960	5,58	95,1	9,91	0,900	14,97	255,0	28,33
0,952	6,81	115,9	12,17	0,896	15,82	266,0	29,69
0,944	8,01	136,5	14,46	0,892	16,27	277,0	31,05
0,936	9,24	157,4	16,82				

ТАБЛИЦА V

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований при 25°

(по Кольтофу и Стенгеру [16])

Название	Формула	Константа диссоциации
Борная кислота	H_3BO_3	K_1 $5,8 \cdot 10^{-10}$
		K_2 $1,8 \cdot 10^{-13}$
		K_3 $1,6 \cdot 10^{-14}$
Винная кислота	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	K_1 $1,04 \cdot 10^{-8}$
		K_2 $4,55 \cdot 10^{-6}$
Лимонная кислота	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$	K_1 $8,7 \cdot 10^{-4}$
		K_2 $1,8 \cdot 10^{-5}$
		K_3 $4 \cdot 10^{-8}$
Муравьиная кислота	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота	H_2SO_3	K_1 $1,72 \cdot 10^{-2}$
		K_2 $6,24 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота	H_2S	K_1 $3,3 \cdot 10^{-7}$
		K_2 $2 \cdot 10^{-15}$
Синильная кислота	HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$
Угольная кислота	H_2CO_3	K_1 $3,72 \cdot 10^{-7}$
		K_2 $5,73 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная кислота (орто)	H_3PO_4	K_1 $7,51 \cdot 10^{-8}$
		K_2 $6,23 \cdot 10^{-8}$
		K_3 $4,8 \cdot 10^{-13}$
Щавелевая кислота	$(\text{COOH})_2$	K_1 $6,5 \cdot 10^{-2}$
		K_2 $6,1 \cdot 10^{-5}$
		$1,79 \cdot 10^{-5}$
Аммиак	NH_4OH	$1,4 \cdot 10^{-9}$
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$
Хинолин	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	

ТАБЛИЦА VI

Произведения растворимости некоторых труднорастворимых соединений

Формула	Произведение растворимости при 25°	Формула	Произведение растворимости при 25°	Формула	Произведение растворимости при 25°
Ag ₃ AsO ₄	1,0 · 10 ⁻¹⁹	Cd(OH) ₂	1,2 · 10 ⁻¹⁴	Mg(OH) ₂	5,5 · 10 ⁻¹²
AgBr	3,3 · 10 ⁻¹³	CdS	7,1 · 10 ⁻²⁸	MgNH ₄ PO ₄	2,5 · 10 ⁻¹³
AgSCN	1,16 · 10 ⁻¹²	Ce(C ₂ O ₄) ₂ · 10H ₂ O	2,5 · 10 ⁻²⁹	Mn(OH) ₂	7,1 · 10 ⁻¹²
AgCl	1,7 · 10 ⁻¹⁰	Co(OH) ₂	2,0 · 10 ⁻¹⁶	MnS	7,0 · 10 ⁻¹⁶
Ag ₂ CrO ₄	1,1 · 10 ⁻¹²	CoS	1,9 · 10 ⁻²⁷	Ni(OH) ₂	1,6 · 10 ⁻¹⁴
Ag ₃ I	8,5 · 10 ⁻¹⁷	CuS	4 · 10 ⁻³⁸	NiS	1,4 · 10 ⁻²⁴
Ag ₂ S	1,0 · 10 ⁻⁵⁴	Cu ₂ S	2,5 · 10 ⁻⁵⁰	(при 18°)	
Al(OH) ₃	1,9 · 10 ⁻³³	Fe(OH) ₂	3,8 · 10 ⁻³⁸	PbClF	2,8 · 10 ⁻⁹
As ₂ S ₃	4,0 · 10 ⁻²⁸	FeS	1,0 · 10 ⁻¹⁹	PbCrO ₄	1,8 · 10 ⁻¹⁴
BaCO ₃	4,9 · 10 ⁻⁹	Hg ₂ Cl ₂	1,1 · 10 ⁻¹⁸	PbF ₂	3,7 · 10 ⁻⁸
BaCrO ₄	2,0 · 10 ⁻¹⁰	Hg ₂ S	1,0 · 10 ⁻⁴⁵	PbS	1,1 · 10 ⁻²⁸
BaF ₂	1,7 · 10 ⁻⁶	HgS	3 · 10 ⁻⁵¹	PbSO ₄	2,2 · 10 ⁻⁸
BaSO ₄	1,08 · 10 ⁻¹⁰	KHC ₄ H ₄ O ₆	3,8 · 10 ⁻⁴	SnS	8 · 10 ⁻²⁹
Bi ₂ S ₃	1,6 · 10 ⁻⁷²	K ₂ PtCl ₆	4,9 · 10 ⁻⁵	SrC ₂ O ₄ · H ₂ O	5,6 · 10 ⁻⁸
CaCO ₃	4,8 · 10 ⁻⁹		(при 18°)	SrCrO ₄	3,6 · 10 ⁻⁵
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	2,3 · 10 ⁻⁵		4,9 · 10 ⁻⁵	SrF ₂	3,4 · 10 ⁻⁹
CaF ₂	3,95 · 10 ⁻¹¹		(при 18°)	SrCO ₃	9,4 · 10 ⁻¹⁰
CaSO ₄ · 2H ₂ O	6,1 · 10 ⁻⁵			SrSO ₄	2,8 · 10 ⁻⁷
				ZnS	4,5 · 10 ⁻²⁴

ТАБЛИЦА VII

Множители (факторы) весового анализа

Опре- деляют	Найдено	Множи- тель	Ман- тисса	Опре- деляют	Найдено	Множи- тель	Ман- тисса
Ag	AgCl	0,7526	8766	Ba	BaCrO ₄	0,5421	7341
Al	Al ₂ O ₃	0,5291	7236		BaSO ₄	0,5884	7697
	Al(C ₉ H ₆ ON) ₃ (оксиналянт)	0,05874	7687	BaO	BaCrO ₄	0,6053	7820
	AlPO ₄	0,2212	3447		BaSO ₄	0,6570	8176
Al ₂ O ₃	Al(C ₉ H ₆ ON) ₃ (оксиналянт)	0,1109	0451	Be	BeO	0,3602	5569
	AlPO ₄	0,4180	6211		Be ₂ P ₂ O ₇	0,0940	9729
As	As ₂ O ₃	0,7575	8794	BeO	Be ₂ P ₂ O ₇	0,2607	4160
	As ₂ O ₅	0,6521	8143	Bi	Bi ₂ O ₃	0,8970	9528
	Ag ₃ AsO ₄	0,1619	2094		BiPO ₄	0,6875	8373
As ₂ O ₃	As ₂ O ₅	0,8608	9349	Bi ₂ O ₃	Bi	1,115	0472
	Ag ₃ AsO ₄	0,4277	6311		BiPO ₄	0,7665	8845
B	B ₂ O ₃	0,3107	4924	C	CO ₂	0,2729	4360
	H ₃ BO ₃	0,1744	2414	CO ₃	CO ₂	1,3636	1347
B ₂ O ₃	H ₃ BO ₃	0,5611	7490	Ca	CaO	0,7147	8541
					CaSO ₄	0,2944	4689

Продолжение

Опре- деляют	Найдено	Множи- тель	Мно- тисса	Опре- деляют	Найдено	Множи- тель	Мно- тисса
CaF ₂	CaO	1,3923	1437	H ₂ S	BaSO ₄	0,1460	1644
	CaSO ₄	0,5735	7585		S	1,063	0265
CaO	CaSO ₄	0,4119	6148	Hg	HgO	0,9261	9667
CaSO ₄	BaSO ₄	0,5832	7658		HgS	0,8620	9355
	CaO	2,4276	3852	J	AgJ	0,5406	7328
Cd	(C ₁₂ H ₉ N) ₂ H ₂ CdJ ₄ (соль β-нафто- хинолина)	0,1140	0593	K	KN(C ₆ H ₅) ₂ (NO ₂) ₂ (динитрил- аминат)	0,08191	9134
	CdO	0,8754	9422		KCl	0,5244	7197
CdO	Cd	1,142	0578	KCl	KClO ₄	0,2822	4305
	(C ₁₂ H ₉ N) ₂ H ₂ CdJ ₄ (соль β-нафто- хинолина)	0,1310	1171		K ₂ SO ₄	0,4487	6520
Ce	CeO ₂	0,8141	9107		K ₂ PtCl ₆	0,1603	2049
	Ce ₂ O ₃	0,5535	9313		Pt	0,3993	6013
Cl	AgCl	0,4474	3934		KClO ₄	0,5381	7309
Co	CoO	0,7866	8957	K ₂ O	K ₂ PtCl ₆	0,3056	4852
	Co ₂ O ₃	0,3803	5801		Pt	0,7614	8816
	K ₃ Co(NO ₂) ₆	0,1308	1106		KCl	0,6317	8005
	Co	1,2712	1043		KClO ₄	0,3399	5314
CoO	Co ₂ O ₃	0,9335	9702		K ₂ SO ₄	0,5405	7328
	CoSO ₄	0,4835	6842		K ₂ PtCl ₆	0,1931	2858
	K ₃ Co(NO ₂) ₆	0,1657	2193		Pt	0,4810	6821
	Co	0,9335	9702	K ₂ SO ₄	K	2,229	3480
Cr	BaCrO ₄	0,1053	3123		KCl	1,169	0677
	Cr ₂ O ₃	0,6845	8352		K ₂ O	1,850	2672
Cr ₂ O ₃	BaCrO ₄	0,3000	4771	Li	LiCl	0,1637	2140
	PbCrO ₄	0,2352	3715		Li ₂ SO ₄	0,1262	1012
Cu	Cu[Cr(NH ₃) ₂ (SCN) ₄]	0,1636	2138	Li ₂ O	LiCl	0,3524	5470
	CuO	0,7969	9025		Li ₂ SO ₄	0,2718	4342
CuO	Cu	1,2517	0975	Mg	MgO	0,6032	7804
	CaF ₂	0,4867	6873		Mg(C ₂ H ₅ ON) ₂ (оксихинолят)	0,0778	8910
F	CaSO ₄	0,2791	4158		Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2185	3395
	PbFCl	0,0710	8610	MgO	Mg(C ₂ H ₅ ON) (оксихинолят)	0,1290	1105
	Pb	0,0710	8610		Mg ₂ P ₂ O ₇	0,3623	5590
Fe	Fe ₂ O ₃	0,6994	8447	Mn	MnO	0,7744	8890
	FeO	0,7773	8906		Mn ₂ P ₂ O ₇	0,3871	5878
FeO	Fe	1,2855	1094	MnO	Mn ₂ P ₂ O ₇	0,4996	6985
	Fe ₂ O ₃	0,8996	9542	Mo	MoO ₃	0,6665	8238
Fe ₂ O ₃	Fe	1,4298	1553		MoS ₃	0,5994	7777
	FeO	1,1115	0458		PbMoO ₄	0,2613	4172
	Fe ₂ O ₃	1,035	0149	MoS ₂	MoO ₃	1,112	0460
H ₂ PtCl ₆ · ·6H ₂ O	Pt	2,651	4239		Na	0,3934	5949
					Na ₂ SO ₄	0,3238	5103

Продолжение

Определено	Найдено	Множественность	Массовая	Определено	Найдено	Множественность	Массовая
Na ₂ O	NaCl	0,5303	7245	SO ₃	BaSO ₄	0,3430	5353
	Na ₂ SO ₄	0,4364	6399	SO ₄	BaSO ₄	0,4115	6144
Nb	Nb ₂ O ₅	0,6990	8445	Sb	Sb ₂ O ₄	0,7919	8987
Ni	NiO	0,7858	8953		Sb ₂ S ₃	0,7169	8554
	NiC ₃ H ₁₄ N ₄ O ₄	0,2031	3078	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₄	0,9480	9768
NiO	NiC ₃ H ₁₄ N ₄ O ₄	0,2586	4126		Sb ₂ S ₃	0,8582	9336
P	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2783	4446	SeO ₂	Se	1,4058	1478
	P ₂ O ₅ · 2H ₂ MoO ₃	0,01723	2362	Sn	SnO ₂	0,7877	8963
	(NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃	0,01639	2146	Ta	Ta ₂ O ₅	0,8189	9135
P ₂ O ₅	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,6377	8046	V	V ₂ O ₆	0,5602	7483
	P ₂ O ₅ · 24MoO ₃	0,03947	5762	W	WO ₃	0,7930	8993
	(NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃	0,03753	5744	Zn	ZnHg(CN) ₄	0,1312	
Pb	PbO	0,9283	9677		ZnO	0,8034	9049
	PbSO ₄	0,6833	8346		Zn ₂ P ₂ O ₇	0,4291	6326
	PbCrO ₄	0,6411	8069	ZnO	Zn ₂ P ₂ O ₇	0,5341	7277
	PbMoO ₄	0,5644	7516	Zr	ZrO ₂	0,7403	8694
PbO	PbSO ₄	0,7360	8669		ZrP ₂ O ₇	0,3440	5355
	PbCrO ₄	0,6906	8392	ZrO ₂	ZrP ₂ O ₇	0,518	7143
Rb	RbCl	0,7066	8492				
	Rb ₂ SO ₄	0,6402	8084				
S	BaSO ₄	0,1373	1378				

ТАБЛИЦА VIII

Шкалы сит

1. Шкала с характеристикой сита размером отверстий

№ сита	Размер отверстий, мм	№ сита	Размер отверстий, мм
40	0,420	100	0,149
50	0,297	140	0,105
70	0,210	200	0,074

2. Шкала с характеристикой сита числом отверстий в 1 см²

№ сита	Число отверстий в 1 см ²	№ сита	Число отверстий в 1 см ²
75	900	225	8100
100	1600	250	10000
150	3600	275	16900
200	6400		

3. Шкала с характеристикой сита в мешах
(число отверстий на 1 пог. дюйм)

Меш	Размер отверстий, мм	Меш	Размер отверстий, мм
48	0,295	100	0,147
60	0,246	150	0,124
65	0,208	170	0,088
80	0,175	200	0,074

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алюминий**
 безводные окислы, анализ 581
 выделение купфером 337
 — оксихинолином 337
 — танином 707
 определение 334
 — весовое по разности 90, 163, 379, 585
 — — фосфатным методом 339
 — — фторидным методом 338
 — — через алюминат 394
 — колориметрическое 253, 937
 — объемное 576, 583
 отделение железа на ртутном катоде 334
- Алюмосиликаты**
 анализ 581, 587
 методы разложения 582
- Амальгамы**
 восстановление металлов 749
 приготовление 752
- Аммиак**
 испытание на чистоту 59
 очистка 60
 удельный вес и концентрация 1042
- Аммоний**
 карбонат, приготовление 62
 молибдат, приготовление 65
 роданид, титрованный раствор 51
 хлорид, приготовление 62
- Аммоний-ион, определение в водах** 972
- Аммонийные соли, разрушение** 94, 667
- Андалузит, анализ** 587
- Аскарит** 126
- Барий**
 определение в виде сульфата 130, 225, 228
 отделение от кальция и стронция 132
 поведение в ходе анализа 131
- Барий-сульфат**
 определение 228
 растворимость 227
- Барит едкий, титрованный раствор** 50
- Барит и целестин, анализ** 227
- Баритовые руды, анализ** 227
- Бериллиевые минералы и руды, полный анализ** 642
- Бериллий**
 аналитическая характеристика 629
 определение весовое 635
 — — в виде окиси 633, 635
 — — в виде оксихинолята 634
 — — в виде фосфата 632
 — колориметрическое с бериллоном 640
 — — с хиализарином 638
 — объемное трилоно-арсенатным методом 636
 — таниновым методом 635
 отделение оксихинолином 634
 — содовым методом 633
- Бокситы**
 анализ 573
 содержащие хром, анализ 579
- Бор**
 качественные реакции 274
 определение весовое 279
 — колориметрическое с кармином 280, 1021
 — — по окраске иода 282
 — объемное 283
 отгонка борнометилового эфира 278
 отделение от железа и алюминия 277
 подготовка раствора 276
 разложение пород 277
 удаление из растворов 84, 122, 238
- Бораты, полный анализ** 285
- Борная кислота, определение в водах** 1021
- Бромат калия, титрованный раствор** 495
- Бром-ион**
 определение иодометрическое 209, 992
 — колориметрическое 991, 996
 — электрохимическое 210, 992, 998

Ванадиевые руды, разложение 784**Ванадий**

- аналитическая характеристика 783
- выделение ванадата свинца 786
- с гидроокисями 786
- определение весовое 793, 794
- колориметрическое 787, 788
- — в присутствии хрома 789
- объемное 790, 791
- потенциометрическое 792
- отделение едким натром 785
- купфером 786
- от тяжелых металлов 785
- электролизом с ртутным катодом 786
- поведение в ходе анализа 794
- схемы определения 795

Ванная кислота, разрушение 706**Висмут**

- выделение в виде бромоксида 524
- внутренним электролизом 527
- карбонатом аммония 526
- с гидроокисью железа 527
- сероводородом 523
- определение весовое 530, 531
- в водах 938
- внутренним электролизом 531
- колориметрическое 528
- полярографическое 938
- таблица свойств соединений 437

Висмутосодержащие руды, разложение 522**Вода**

- гигроскопическая, определение 127, 168, 205, 221, 232, 579
- дистиллированная, испытание на чистоту 54
- определение в солях 205
- по Пенфильду 39
- сжиганием 41
- сплавлением с бихроматом 41
- с вольфрамом 39

Воды

- купоросные, анализ 927
- природные, контроль результатов анализа 1027
- определение физических свойств 887
- отбор проб 876
- форма выражения результатов анализа 873

Вольфрам

- аналитическая характеристика 817
- определение весовое 825
- колориметрическое 819
- сопутствующих элементов 831
- осаждение органическими реагентами 828

Вольфрам

- осаждение с применением желатины 830
- отделение от молибдена 835
- от олова 835

Вольфрамовые минералы, полный анализ 838**Вольфрамовые руды, разложение 818****Гипохлорит калия см. Калия гипохлорит****Гипс и ангидрит, анализ 217****Глины, анализ 141****Двуокись углерода см. Углерода двуокись****Дипикриламины****приготовление 63****регенерация 65****Дитизон, выделение металлов 939****Железные руды****определение примесей 318****полный анализ 342****разложение 298****Железо****влияние мешающих элементов 308****восстановление амальгамами 936****— висмутом 307****— сероводородом 307****— хлоридом олова 303, 305****выделение электролизом на ртутном катоде 334****определение колориметрическое, роданидным методом 346****— — сульфосалициловым методом 347, 934****— объемное 302****— — комплексометрическое 309****— — меркуриметрическое 310****— — перманганатометрическое 100, 231, 306, 396****— — хроматометрическое 303, 305, 307****отделение в виде сульфида 660****таблица свойств соединений 289****Железо закисное****определение колориметрическое 254, 932****— — объемное в разлагаемых рудах 312****— — в силикатных породах 98, 314****— — — разложением кислотой под давлением 389****— — — разложением фосфорной кислотой 391****Железо металлическое, определение 316**

- Железо** общее, определение 299
растворимое, определение 311
Жесткость воды, определение 946
- Золото**, определение мокрым путем 867
- Золото и серебро**
анализ королька 863
плавка на капелях 858
пробирный анализ 850
тигельная плавка 855
шерберная плавка 856
- Индикаторы** 61
для колориметрического определения pH 895
для комплексометрических определений 950
- Иод**, титрованный раствор 54, 549
Иод-ион, определение в водах 1000
- Кадмий**
определение в водах 939
— песовое в виде сульфата 488
— с β -нафтохинолином 486
— колориметрическое 488
— полярографическое 607, 611, 620, 939
переведение в раствор 445, 449
таблица свойств соединений 437
- Калий**
определение дипикриламиновым методом 112, 199
— кобальтинитритным методом 113, 967
— при малом содержании в солях 200
— тетрафенилборатным методом 970
— хлорным методом 198
— хлороплатиновым методом 113
- Калий и натрий** см. **Металлы щелочные**
- Калия**
бромат, титрованный раствор 495
бисульфат, приготовление 66
бифторид, приготовление 66
бихромат, приготовление 52
гипохлорит, приготовление 71
перманганат, титрованный раствор 51
роданид, титрованный раствор 51
хлористанид, приготовление 468
- Кальций**
определение весовое 92, 195
— объемное комплексометрическое 165, 957
— — перманганатометрическое 93, 165, 377
- Кальций**
определение после совместного осаждения с фосфатом магния 166
— при высоком содержании магния 97, 195
— ускоренным методом 250, 378, 578
отделение от стронция и бария 132
- Кальция**
карбонат для определения агрессивной двуокиси углерода при приготовлении 67
— для определения щелочных металлов, приготовление 61
фторид, определение содержания в флюорите 269 и сл.
- Карбонат и гидрокарбонат-ионы**, определение 974
- Карбонат-ион**, определение объемное 204
- Карбонатные породы**
анализ термовесовой 169
— технический 149, 155
— фазовый 173
— экспрессный 151
диагностика
- Касситерит**, схема анализа 566
- Кварциты**, анализ 142
- Кианит**, анализ 587
- Кислород**
определение в водах 921
активный, определение 370
- Кислота**
азотная, испытание на чистоту 56
— приготовление кислоты уд. веса 1,5 56
— титрованный раствор 48
минеральная свободная, определение 977
пальмитиновая, приготовление из говяжьего жира 67
плавиковая, испытание на чистоту 57
— очистка 58
серная, испытание на чистоту 56
— очистка 57
— титрованный раствор 48
соляная, испытание на чистоту 55
— титрованный раствор 48
фосфорная, испытание на чистоту 57
- Кислоты**
нафтановые, определение 1018
разбавленные растворы, приготовление 1041
удельный вес и концентрация 1040
- Кобальт**
выделение α -нитрозо- β -нафтолом 421

Кобальт

- выделение в виде сульфида 422
- нитритным методом 418
- электролизом 422
- обзор методов выделения 416
- определение весовое в виде металла 425
- — в виде окиси 424
- — нитритным методом 424
- колориметрическое роданидным методом 425, 427
- — с нитрозо-Р-солью 427
- полярографическое 616, 940
- потенциометрическое 429
- отделение гидролизом ацетатов 420
- окисью цинка 421
- пиридином 420
- сероводородом 419
- поведение в ходе анализа 433
- таблица свойств соединений 288

Кобальтовые руды

- разложение 416
- схемы анализа 432

Кобальто-марганцовые минералы, схема анализа 434**Кобальто-мышьяковые минералы, схема анализа 433****Константы диссоциации кислот и оснований 1042****Концентрация водородных ионов, определение 892****Корунд**

- анализ 583
- „физический“, определение 586

Крахмал, приготовление раствора 54**Кремниевая кислота**

- определение в водах 929
- колориметрическое 161, 230, 833, 930

Кремнезем

- выделение выпариванием с кислотами 81, 319, 574
- с применением желатинны 83, 320

Кремнезем

- определение весовое 80, 224, 270, 319, 372
- в присутствии бора и фтора 84, 265
- источники ошибок 85
- при его высоком содержании 84

Кремнезем „дополнительный“, определение 83**Купферит**

- осаждение металлов 663
- разрушение 706

Лаборатории гидрохимические полевые 880**Литий**

- определение весовое 115
- колориметрическое 117
- отделение ацетоном 116
- изоамиловым спиртом 115

Магний

- определение весовое в виде оксихлорида 96, 956
- — в виде пиррофосфата 95, 196, 251, 379, 585
- источники ошибок 98
- колориметрическое 96
- объемное 96, 153, 196, 956
- комплексометрическое 165, 962
- осаждение совместно с кальцием 166

Марганец

- выделение персульфатами 355
- хлоратом калия 354
- определение в водах 937
- весовое 357
- колориметрическое периодатным методом 369
- — персульфатнокобальтовым методом 369
- — персульфатносеребряным методом 368
- определение объемное висмутатным методом 359
- — в осадке двуокиси 366
- — перманганатным методом 364
- — персульфатно-серебряным методом 361
- отделение сопутствующих элементов 352
- таблица свойств соединений 288

Марганцовые руды

- полный анализ 372
- разложение 350

Медные руды

- полный анализ 591
- разложение 445, 449

Медь

- выделение сероводородом 465
- солью Рейнеке 468
- тиосульфатом 463
- электролизом 468
- определение в водах 939, 943
- весовое 467
- колориметрическое 469, 943
- объемное, нодомеретрическим методом 463
- — нодофтористым методом 466

Медь

определение полярнографическое
606, 616, 620, 940

таблица свойств соединений 437

Медь, висмут, кадмий и др., выделе-
ние дитизоном 939

Медь, кадмий, никель, кобальт, цинк
выделение рубенаводородной ки-
слотой 941

Металлы

тяжелые, определение в водах
939, 942

цветные, поведение в ходе ана-
лиза 129

— таблица свойств соединений
437

черные, таблица свойств соедине-
ний 288

щелочные, определение в при-
сутствии бора 122

— — в присутствии хрома 122

— — источники ошибок 119

— — специальные случаи 121

— — суммарное 102, 226

— — ускоренным методом 107

— переводение в раствор 102,
105, 107

Молибден

аналитическая характеристика 798

выделение 800

определение в водах 944

— весовое 810

— колориметрическое 804

— объемное 813

осаждение молибдата свинца 801,
810

— сероводородом 802

— переводение в раствор 810

Молибден окисленный, определение
813

Молибденовые руды, полный анализ
814

Муткоммер 956

Мышьяк

выделение гипофосфитом 495

— отгонкой 492

— сероводородом 498

определение в водах 1025

— колориметрическое 507

— — гипофосфитным методом
505

— — методом Марша 508

— — по Гутцейту 504, 506, 1029

— объемное 424, 496, 497, 500

— ускоренным методом 502, 503

таблица свойств соединений 437

Мышьяковые руды

полный анализ 593

разложение 490, 501, 502

Натрий

определение по разности 104, 200
— прямое 114, 963

Натрий и калий см. Металлы щелоч-
ные

Натрий-ион, определение в водах 946

Натрия
кобальтинитрит, приготовление 62
тиосульфат, титрованный раствор
53

Нафтеновые кислоты, определение
1018

β -Нафтохинолин, синтез и регенера-
ция 68

Никелевые минералы и руды, схемы
полного анализа 413

Никелевые руды, разложение 404

Никель

выделение 405, 406, 412

— диметилглиоксимом 405

— электролитическое 406, 412

определение весовое 410

— колориметрическое 406, 409

— полярнографическое 616, 941

— электролитическое 412

поведение в ходе анализа 413

таблица свойств соединений 288

Ниобий

определение роданидным методом
683, 702

отделение от тантала 676

Ниобий и тантал

аналитическая характеристика 647

выделение виннокислым гидроли-
зом 662

— купфером 663

— с желатиной 694

— таннином 665, 669, 694

— фениларсоновой кислотой 666

— фторидтантаниновым методом
670

— хлоридтантаниновым методом
669, 693

определение абсорбциометриче-
ским методом 687

— в рудах 686

— — содержащих касситерит
699

— гидролитическим методом 703

— колориметрическими методами
683

— пирогалловотантаниновым мето-
дом 693

— пирогалловым методом 684,
687, 695

— хроматографическим методом
691

отделение от вольфрама 673

— от железа 660

- Ниобий и тантал
 отделение от кремнезема 658
 — от олова 659
 — от титана 668
 — от циркония 671
 — от циркония и фосфора 672
 последеление в ходе анализа порола 719
 разделение гипофосфитным методом 676
 — таниновым методом 678
 — хроматографическим методом 680
 разложение минералов в руд 652
 Ниоботанталаты
 окислительная схема анализа 716
 полный анализ 704
 таргратная схема анализа 705
 фторидная схема анализа 708
 Нитрат-ион, определение 204, 1005
 Нитрит-ион, определение 1011
 Объемный вес
 определение гидростатическим взвешиванием 33
 — с помощью объемомеров 35
 Объемомер Журавлева 36
 Окислы полуметаллов
 определение 88, 156, 222, 376, 398, 575
 отделение от марганца 376
 Окисляемость воды, определение 1012
 Олово
 восстановление алюминием 549
 — водородом 553
 — железом 556
 — свинцом 547
 определение весовое 562, 564
 — колориметрическое 559
 — объемное 544, 549, 557
 — полярнографическое 620, 625
 — ускоренными методами 556
 отделение от вольфрама 551, 553
 — от кремнезема 551, 557, 564
 — от мышьяка и сурьмы 551, 554, 564
 — от титана 551, 555
 — от фтора 555
 — сероводородом 551, 554
 таблица свойств соединений 437
 Оловянные руды
 полный анализ 595
 разложение 542, 544, 546
 фазовый анализ 568, 627
 Органические вещества, разрушение 667
 Пески, анализ 142
 Платина, колориметрическое определение 866
 Платиновые металлы, пробирный анализ 862
 Потенциал окислительно-восстановительный, определение 914
 Потери при прокаливании, определение 168, 223, 232, 333, 380, 579
 Пробы
 дробление 13
 подсушка 12
 разделка 7
 сокращение 16
 Произведения растворимости, таблица 1043
 Рассолы
 анализ 1030
 определение удельного веса 103
 отбор пробы 1030
 подготовка пробы 1033
 Растворы
 процентные, приготовление 46
 титрованные, приготовление 47
 Редкоземельные элементы
 анализ фосфатов 730, 743
 — фторкарбонатов 728
 аналитическая характеристика 722
 определение в минералах и концентратах 728
 — при малом содержании 731
 отделение от тория 734
 полный анализ минералов 742
 разделение на группы 740
 разложение минералов и руд 728
 суммарное выделение в виде гидроокисей 727
 — в виде оксалатов 710, 726
 — в виде фторидов 708
 Редуктор 751
 Ртуть
 вогонка 535
 определение весовое в виде амальгамы 538
 — в виде сульфида 536
 — колориметрическое 539
 — объемное 535, 537
 — с солью Рейнке 536
 очистка 69
 переведение в раствор 531
 таблица свойств соединений 437
 Руссидаты металлов, выделение 941
 Рубидий, определение 119, 212
 Руды полиметаллические, полный анализ 589, 594
 Рутит, анализ 758
 Сахар инвертный, приготовление 285
 Свинец
 выделение аммиачной перекисью водорода 455

Свинец

- выделение в виде сульфата 451
- в виде сульфида 457
- в виде хромата 452, 454
- определение бариево-хроматным методом 454
- в ядах 938
- весовое 457, 458
- колориметрическое 459, 460
- объемное 451, 454
- полярографическое 618, 620, 938
- таблица свойств соединений 437

Свинцовые руды

- полный анализ 592
- разложение 445, 449

Селен и теллур

- аналитическая характеристика 840
- выделение 843
- определение весовое 845
- колориметрическое 846
- разделение 845, 847
- разложение навески 841
- схемы анализа 848

Сера

- определение общего содержания 170, 177, 182, 380
- осаждение сульфата бария 179
- разложение пород 177
- сульфатная, определение весовое 184, 185, 218
- — объемное 219
- сульфидная, определение 185
- элементарная, определение 186

Серебро, определение мокрым путем 592

Серебро, азотнокислое, титрованный раствор 50

Серебро и золото см. Золото и серебро

Сероводород, определение в водах 923

Сидераты

- разложение 76 и сл.
- специальные случаи анализа 137
- хромовые, анализ 140

Сита, шкалы 1045

Скандий, отделение и определение 741

Слюда, анализ 140

Соли природные

- анализ нерастворимого остатка 206
- общая схема анализа 192
- определение микрокомпонентов 209
- приготовление водной вытяжки 192

Сплавление

- с бифторидом калия 673, 699, 766
- с бурой 582, 765
- с перекисью натрия 383, 766
- с пиросульфатами 386, 653
- с содой 77

Стронций

- определение 131, 225, 231
- отделение от кальция и бария 132, 963
- поведение в ходе анализа 131

Сульфат-ион, определение в водах 980

Сульфаты

- алюминия и железа, анализ 232
- щелочноземельных металлов, анализ 216

Сурьма

- определение колориметрическое 518, 520
- объемное 515
- отделение от меди и мышьяка 515, 517
- таблица свойств соединений 437
- трихлористая, приготовление 63

Сурьмяные руды

- полный анализ 594
- разложение 511

Сухой остаток, определение в водах 927

Тантал

- определение пирогалловым методом 684, 687
- экстракционным методом 700

Тантал и ниобий см. Ниобий и тантал

Теллур см. Селен

Титан

- аналитическая характеристика 745
- определение весовое 755
- колориметрическое 90, 100, 753
- объемное 749, 750
- отделение сопутствующих элементов 747
- переведение в раствор 747

Титановые минералы, полный анализ 755

Титаномагнетит, полный анализ 758

Трилон Б 950

Турмалин, анализ 139

Углерод, определение 137, 257

Углерода двуокись

- агрессивная, определение 919
- определение весовое 124, 381
- газометрическое 917
- объемное 151, 915
- сжиганием 41

Удельный вес вод 890

- Удельный вес
определение гидростатическим
взвешиванием 31
— пикнометрическое 27, 31
рассолов, определение 1034
- Факторы весового анализа 1043
- Флюорит
определение фторида кальция 269
полный анализ 270
- Фосфаты
определение фосфора 239
— элементов, сопутствующих фос-
фору 250
полный анализ 257, 743
- Фосфор
определение весовое в виде пи-
рофосфата магния 240, 328
— — в виде фосфомолибдата
327
— — стандартным цитратным ме-
тодом 239
— ионообменным методом 243
— колориметрическое в виде мо-
либденовой соли 245, 311
— — в виде фосфоромолибде-
номолибдата 126, 329, 380
— методом гидростатического
взвешивания 247
— объемное в железных рудах
327
— — в фосфатах 241
сопоставление методов 249, 250
- Фтор
выделение кремнефторида 261
1003
— фторида кальция 265
— фторхлористого свинца 268
определение 260
— весовое в виде фторида каль-
ция 265
— — в виде фторхлористого свин-
ца 264
— колориметрическое 133, 256,
263, 1004
— объемное 263, 264
- Фтор и кремнезем, определение из
одной навески 265
- Фторид кальция определение в флюо-
рите 269
- Фториды, полный анализ 270
- Хром
определение колориметрическое
401
— объемное 387
таблица свойств соединений 288
удаление из раствора 397
- Хромиты
определение закисного железа
389, 391
полный анализ кислотным разло-
жением 396
— — сплавлением 393
- Хромовые руды, разложение 382
- Цезий, определение весовое 118
- Целестин, анализ 232
- Цериевая и иттриевая группы, разде-
ление 740
- Церий
выделение броматным методом
738
— иодатным методом 736
определение весовое 737
— колориметрическое 740
— объемное 739
- Цинк
определение весовое 479, 480
— объемное комплексометриче-
ское 481
— — ферроцианидным методом
482
— полярографическое 608, 612,
620, 939
отделение аммиаком 478
— гидrolитическим методом 477
— метиловым фиолетовым 473
— пиридином 477
— фосфатным методом 478
— экстрагированием 475
схемы анализа 482
таблица свойств соединений 437
- Цинк-уранил-ацетат, приготовление 62
- Цинковые руды
полный анализ 593
разложение 445, 449, 470
- Цинхонин, регенерация 68
- Циркониевые минералы, полный ана-
лиз 780
- Циркониевые руды, методы обогаще-
ния 779
- Цирконий и гафний
аналитическая характеристика 762
определение весовое в виде окиси
768, 770
— — в виде фосфата 772
— — в железистых рудах 780
— колориметрическое 774
— с мицеляльной кислотой 773
отделение в виде арсената 771

- Цирконий и гафний
— купфероном 768
— миндальной кислотой 773
— фенидарсоновой кислотой 770
переведение в раствор 764
- Щелочи едкие
испытание на чистоту 58
приготовление раствора 59
удельный вес и концентрация 1041
- Щелочные металлы см. Металлы щелочные
- Электрод
водородный 905
каломельный 904
стеклянный 909
хингидронный 907
- Электролиз
внутренний 469, 527, 531
с ртутным катодом 334
-